PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 8 — 15. April 1937. Redaktionsschluß für Nr. 10 am 1. Mai 1937. — 38. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

J. Stark, Struktur des Elektrons u. Supraleitung. S. 269.

J. Stark und K. Steiner, Versuche zur Aufklärung der magnetischen Induktion in Supraleitern. S. 277.

F. H. Müller, Das Dipolmoment von Chlorbenzol und der Lösungsmitteleinfluß, untersucht in 34 verschiedenen Flüssigkeiten. S. 283.

G. Groetzinger und J. Lichtenschein, Über eine Volumgleichrichterwirkung in belichteten Kupferoxydulkristallen. S. 292.

N. F. Moerman und G. J. Muller, Zur Frage der Umwandlungen höherer Ordnung. S. 298.

E. Justi und H. Nitka, Erwiderung auf die vorstehende Arbeit. S. 302.

Besprechungen:

L. Hopf, Materie und Strahlung (Korpuskel und Feld). S. 303.

F. Kohlrausch, Praktische Physik. S. 303.

M. Landolt, Komplexe Zahlen und Zeiger in der Wechselstromlehre. S. 304.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommerhalbjahr 1937. S. 304.

Nachrichten. S. 308.

ABHANDLUNGEN.

Struktur des Elektrons und Supraleitung.

Von J. Stark.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

1. Grundlegende Vorstellung über die Struktur des Elektrons.

Die größte physikalische Entdeckung in den letzten 40 Jahren war diejenige des Elektrons; sie ermittelte seine Ladung und seine Masse, sein Vorkommen in den chemischen Atomen und seine Abtrennbarkeit von diesen. Experimentell unbeantwortet blieb bis heute die Frage nach der Form des Elektrons, nach seinem Bewegungszustand und nach der Struktur seines elektromagnetischen Feldes. Eine zuverlässige Antwort auf diese Frage ist von grundlegender Bedeutung; denn wie auf der Hand liegt, wirkt sich die Struktur des Elektrons aus in der Struktur des chemischen Atoms und in dem elementaren Vorgang der Lichtemission von seiten eines einzelnen Atoms. Das Problem der Struktur des chemischen Atoms an seiner Oberfläche und das Problem der elementaren Lichtemission können nicht gelöst werden, solange nicht die Struktur des Elektrons wenigstens in ihren Grundzügen erkannt ist.

Nun wurde zwar schon im Anfang dieses Jahrhunderts von mehreren Theoretikern die dogmatische Annahme gemacht, das Elektron habe die Form einer starren Kugel mit gleichmäßiger Verteilung seiner Ladung durch ihr Inneres oder über ihre Oberfläche. Und es wurden auch auf dieser Annahme ausgedehnte dogmatische Theorien (Abraham, Sommerfeld u. a.) aufgebaut. Aber diese Theorien blieben alle unfruchtbar, insofern sie zu keinen neuen Entdeckungen geführt haben, aus denen ein zuverlässiger Schluß auf die Struktur des Elektrons gezogen hätte werden können. In den später folgenden dogmatischen Atomtheorien von Bohr, Schrödinger u. a. sprang man über das grundlegende Problem der Struktur des Elektrons einfach hinweg, indem man mathematische Formeln ableitete auf Grund der als ausreichend und selbstverständlich erscheinenden Annahme, daß das Elektron punktförmig sei. Die Folge dieser grundsätzlichen Verkennung der Bedeutung der Struktur des Elektrons mußte sein, daß die dogmatischen Atomtheorien immer weiter von der Wirklichkeit sich entfernten und hinsichtlich des elementaren Vorganges der Lichtemission von seiten eines Atoms entweder völlig schweigen mußten oder physikalisch unmögliche Konstruktionen (Schrödinger, Sommerfeld u. a.) vorschlugen, wie ich in eingehender Kritik[1]) dargelegt habe.

Demgemäß habe ich die Vorstellung[2]) von der Kugelförmigkeit des Elektrons von Anfang

1) J. Stark, Fortschritte und Probleme der Atomforschung. J. A. Barth, Leipzig 1931.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. **8**, 883, 1907. Im Jahre 1925 haben Uhlenbeck und Goudsmit, ohne Bezugnahme auf die allgemeine Vorstellung von der Axialität des elektromagnetischen Feldes des Elektrons und ohne eine Annahme über dessen Form die Hypothese eines „Spins" des Elektrons als „vierte Quantenzahl" für die Theorie der Multipletstruktur der Spektren benutzt. Die in die Lehrbücher übernommene Deutung des Diamagnetismus als einer Induktion von molekularen Strömen ließ die Frage nach ihrem elementaren Träger offen; die später folgenden Theorien, welche das Elektron als punktförmig voraussetzen, mußten die diamagnetische Induktion an ihm in seine Bahnbewegung verlegen.

an gefühlsmäßig als unphysikalisch abgelehnt und bereits im Jahre 1907 eine andere Vorstellung in Vorschlag gebracht, nämlich die Vorstellung von der Ringförmigkeit oder Axialität des Elektrons, insonderheit die Hypothese, daß in dem Elektron eine zyklische Bewegung elektromagnetischer Energie zentriert ist und daß diese zyklische Bewegung eine kreisförmige Achse und gleichzeitig eine geradlinige Achse hat, welche im Mittelpunkte der kreisförmigen Achse senkrecht auf deren Ebene steht. Auf diese Vorstellung habe ich dann auch später mehrfach hingewiesen, so in meiner Schrift[1]: „Prinzipien der Atomdynamik, I. Die elektrischen Quanten", ferner in meiner Schrift[2]: „Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur", in der sich auf S. 11 der Satz findet: Es kann aber das Elektron auch eine rotatorisch axiale Struktur haben und eine Drehbewegung um eine Achse besitzen. In dieser Schrift habe ich auch meine ersten Versuche mitgeteilt, welche ich im Sinne einer Axialität der Atomstruktur deutete. Diese Versuche habe ich dann in den folgenden Jahren auf Grund der Vorstellung von der Axialität der Atomstruktur weitergeführt und gedeutet. Während diese Versuche die Axialität des ganzen Atoms zum Gegenstand hatten, ist es mir vor einiger Zeit gelungen, auf Grund der Vorstellung von der Axialität der Struktur des Elektrons neue Versuche auszudenken und zusammen mit Herrn Steiner durchzuführen, aus denen sich mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt, daß auch das freie Elektron, das in einem Metall abgetrennt von seinem Atom als Leitungselektron auftritt, die Form eines widerstandslosen oder supraleitenden Ringes besitzt und zudem in seiner Figurenachse ein magnetisches Eigenmoment.

Schon in einer früheren Mitteilung[3] habe ich die Erscheinung der Supraleitung von Metallen in folgender Weise gedeutet: Während im Falle der Normalleitung jedes einzelne Leitungselektron sich unabhängig von den übrigen bewegt und dabei durch Zusammenstöße mit seiner Umgebung einen Widerstand erfährt, sind im Falle der Supraleitung die Leitungselektronen durch wechselseitige Richtkräfte zu ausgedehnten Verbänden zusammengeschlossen und bewegen sich in diesen Verbänden als ausgedehnte Körper in einer nahezu widerstandslosen elektrischen Strömung unter dem Antrieb einer elektrischen Kraft an den Enden des Supraleiters. Der Grund der wechselseitigen Richtkräfte der freien Elektronen in Supraleitern ist die axiale Struktur des Elektrons, und man kann gemäß der obigen Vorstellung von der Axialität der Struktur des Elektrons vermuten, daß die wechselseitige Richtkraft zwischen den benachbarten Elektronen bedingt ist durch die gleiche Richtung ihrer magnetischen Momente. Gemäß dieser grundlegenden Vorstellung kann man sich von dem Vorgang der Herstellung des supraleitenden Zustandes folgendes Bild machen. Im Zustand der Normalleitung der in Betracht kommenden Metalle sind die freien Leitungselektronen axial vollständig ungeordnet, weil durch die thermische Bewegung ihre wechselseitige magnetische Verknüpfung unmöglich gemacht wird. Auch kann das magnetische Eigenfeld eines Stromes im Normalleiter keine axiale Einstellung der einzelnen Elektronmagnete längs der kreisförmigen Kraftlinien um die Stromachse herstellen, weil diese Einstellung durch die thermische Bewegung sofort wieder zerstört werden würde. Indes ist diese axiale Einstellung der einzelnen Elektronmagnete durch ein übergelagertes magnetisches Feld dann möglich, wenn die thermischen Störungen bei starker Temperaturerniedrigung ausreichend geschwächt werden und wenn außerdem noch folgende Bedingungen erfüllt werden. Erstens dürfen axiale Richtkräfte von seiten der benachbarten Atomionen nicht stärker sein als die Richtkraft von seiten des einstellenden äußeren magnetischen Feldes auf die einzelnen Elektronmagnete, zweitens muß die wechselseitige Richtkraft zwischen den benachbarten Elektronmagneten, die ja durch das magnetische Eigenmoment und den Abstand benachbarter Elektronmagnete bestimmt wird, einen gewissen Betrag haben, um die axiale Einstellung der Elektronmagnete gegenüber den immer noch vorhandenen thermischen Störungen aufrechterhalten zu können. Diese Bedingungen für die axiale Einstellung der freien Elektronmagnete und damit für das Auftreten der Supraleitung sind nun wahrscheinlich bei gewissen Metallen innerhalb gewisser Temperaturbereiche unmittelbar oberhalb des absoluten Nullpunktes gegeben.

Nach dieser Vorstellung erscheint die Gesamtheit der freien Elektronen eines Supraleiters als ein Körper von para- oder sogar ferromagnetischem Verhalten, und beim ersten Blick möchte man meinen, daß supraleitende Körper, wenn das entworfene Bild richtig ist, in einem übergelagerten magnetischen Felde Paramagnetismus zeigen müßten; doch läßt diese schnelle Folgerung einen wichtigen Teil der zugrunde gelegten Vorstellung von der Struktur des Elektrons außer Betracht, daß nämlich das Elektron

1) Verlag S. Hirzel, Leipzig. 1. Aufl. 1910, S. 87; 2. Aufl. 1922, S. 89.
2) Verlag Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927.
3) J. Stark, Physik. Zeitschr. **36**, 515, 1935.

ringförmig ist und seine Ladung innerhalb des Ringes widerstandslos sich bewegen kann. Die axiale Einstellung der Elektronmagnete durch ein übergelagertes magnetisches Feld ist darum untrennbar verbunden mit der diamagnetischen Induktion von Strömen in den supraleitenden Elektronenringen, und zwar ist das induzierte diamagnetische Moment entgegengesetzt gerichtet zu dem magnetischen Eigenmoment des von außen her eingestellten einzelnen Elektrons, dessen Vorhandensein ja die Voraussetzung ist für die paramagnetische axiale Ordnung der einzelnen Elektronmagnete durch ein übergelagertes magnetisches Feld. Diese Überlagerung von paramagnetischer und diamagnetischer Induktion in den Elektronmagneten eines Supraleiters hat verwickelte Erscheinungen zur Folge; es kann die diamagnetische Induktion so stark sein, daß sie die paramagnetische Induktion so verdeckt, daß sie den bisherigen Beobachtern vollkommen entgangen ist und ein supraleitender Körper sich wie ein diamagnetischer Körper von der Suszeptibilität $-1/4\pi$ zu verhalten scheint (Meißner-Ochsenfeld-Effekt). Auf Grund der vorstehenden Überlegungen ist es mir indes gelungen, neue Versuche auszudenken, welche das Wechselspiel von para- und diamagnetischer Induktion in Supraleitern erkennen und einen Schluß auf die Struktur des Elektrons ziehen lassen.

2. Überlegungen für neue Versuche über die magnetische Induktion in Supraleitern.

Auf Grund der Vorstellung von der Axialität der Struktur des Elektrons habe ich zusammen mit Herrn Steiner neue Versuche über die magnetische Induktion in Supraleitern durchgeführt. Die allgemeinen Überlegungen für die Wahl der Versuchsbedingungen und für die zu erwartenden Erscheinungen seien an Hand der folgenden Versuchsanordnung angestellt.

Der Supraleiter habe die Form eines kreisförmigen Hohlzylinders Z von einigen mm Wandstärke (Abb. 1). In der Achse des Zylinders sei isoliert von ihm ein geradliniger Leiter A angebracht. Auf den Hohlzylinder sei eine Spule aus Kupferdraht gewickelt in Windungen W, die auf der äußeren und inneren Zylinderoberfläche parallel der Zylinderachse laufen. Ein Strom durch den zentralen Draht A erzeugt ein kreisförmiges Magnetfeld im Hohlzylinder konzentrisch mit seiner Achse. Wird der Strom eingeschaltet, und zwar im normalleitenden Zustand, so erzeugt das Einschwanken des magnetischen Kraftflusses I_a durch die Windungsfläche der Spule einen Ausschlag in einem ballistischen Galvanometer, welches im Stromkreis der Spule liegt. Dieser Ausschlag mißt die Änderung des magnetischen Kraftflusses durch den von der Spule umwickelten Zylinder. Es werde angenommen, daß die Permeabilität des normalleitenden Hohlzylinders 1 sei, der Induktionsfluß von seiten des kreisförmigen Magnetfeldes im Zylinder sei also I_a. Der Zylinder befinde sich, wie bereits angenommen, zunächst im Zustand der Normalleitung oberhalb der Übergangstemperatur. Es werde dann die Temperatur bei konstanter zentraler Stromstärke, also bei Festbleiben des magnetischen Kraftflusses I_a von seiten des zentralen Stromes rasch erniedrigt, so daß der zylindrische Leiter vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand übergeht. Bei diesem Übergang wird ein Ausschlag im ballistischen Galvanometer auftreten, und zwar mag das Vorzeichen dieses Ausschlages positiv und entgegengesetzt dem Ausschlag des Galvanometers beim Einschalten des zentralen Stromes, also gleichgerichtet zum Ausschlag beim Ausschalten des zentralen Stromes sein. Es ist dann aus dem beobachteten Ausschlag zu schließen, daß beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand bei festbleibendem äußerem magnetischem Kraftfluß von seiten des zentralen Stromes sich ein magnetischer Induktionsfluß I_1

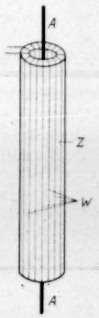


Abb. 1.

im zylindrischen Leiter herstellt, der entgegengesetzt zu dem festgebliebenen magnetischen Kraftfluß von seiten des zentralen Stromes ist. Der induzierte Kraftfluß I_{1i} setzt sich nach der von mir zugrunde gelegten Vorstellung aus folgenden Teilen zusammen. Erstens ist in ihm der paramagnetische Induktionsfluß I_p, enthalten, welcher von den Elektronmagneten nach ihrer axialen Einstellung auf Grund ihrer magnetischen Eigenmomente geliefert wird; zweitens der diamagnetische Induktionsfluß I_{1da}, welcher

von dem äußeren Feld infolge der Senkrechtstellung der Elektronenringe zu seiner Richtung in diesen induziert wird; drittens der diamagnetische Induktionsfluß I_{dp}, welchen die benachbarten Elektronmagnete bei ihrer Parallelstellung wechselseitig auf Grund ihrer magnetischen Eigenmomente in ihren Stromkreisen induzieren; viertens der diamagnetische Induktionsfluß I_{1dd}, welchen die benachbarten Elektronmagnete wechselseitig auf Grund der in ihnen induzierten diamagnetischen Momente induzieren. Der paramagnetische Induktionsfluß I_p hat gleiches Vorzeichen wie der magnetische Kraftfluß I_a vom äußeren Feld, ebenso der Induktionsfluß I_{1dd}, dagegen haben die diamagnetischen Induktionsflüsse I_{1da} und I_{dp} entgegengesetztes Vorzeichen zu I_a. Wenn also die Buchstaben für die angegebenen Induktionsflüsse nur die absoluten Werte darstellen, gilt die Gleichung

$$I_{1i} = I_p - I_{dp} - I_{1da} + I_{1dd}.$$

Bei der Besprechung der verschiedenen Möglichkeiten, welche diese Gleichung umschließt, ist zu beachten, daß die Parallelstellung der Elektronmagnete durch ein übergelagertes Feld in den betrachteten Induktionsvorgängen nur dann möglich ist, wenn im Vorgang der Parallelstellung entgegen rücktreibenden oder dämpfenden Kräften auf die sich drehenden Elektronmagnete Arbeit („Reibungsarbeit") geleistet wird. Von der Größe dieser Arbeit hängt die Größe des Induktionsflusses I_{dp} ab. Sie bestimmt also die Größe der Differenz $I_p - I_{dp}$. Bei ausreichend starkem übergelagertem magnetischem Feld können die Induktionsflüsse I_p und I_{1dd} klein sein gegen den diamagnetischen Induktionsfluß I_{1da}, so daß der äußere Kraftfluß I_a vom zentralen Strom nahezu kompensiert wird durch den diamagnetischen Induktionsfluß I_{1da} und es den Anschein hat, als ob der äußere Kraftfluß „verdrängt" worden wäre (Meißner-Ochsenfeld-Effekt).

Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt ist aber nur ein Grenzfall („diamagnetischer" Grenzfall) am Ende einer Reihe von möglichen Fällen; er tritt auf bei großen Werten des äußeren Kraftflusses und sehr kleiner Reibungsarbeit entgegen dem Parallelstellen der Elektronmagnete. Der entgegengesetzte Grenzfall am Anfang der Reihe tritt auf bei kleinem äußerem Kraftfluß I_a und großer Reibungsarbeit, wenn durch diese die gesamte Energie der diamagnetischen Induktion verzehrt wird. Es ist dann der induzierte Induktionsfluß $I_{1i} = I_p$, also gleichgerichtet mit I_a („ferromagnetischer" Grenzfall). Der Induktionsfluß, welcher beim Übergang vom normalzum supraleitenden Zustand durch die Windungsfläche der Spule in unserer Versuchsanordnung schwankt, wird gemessen durch den Ausschlag des ballistischen Galvanometers. Dieser Ausschlag ist im diamagnetischen Grenzfall nach Vorzeichen und Größe gleich dem Ausschlag für den Fall, daß der äußere Kraftfluß I_a im normalleitenden Zustand durch Ausschalten des zentralen Stromes fortgenommen wird. Im ferromagnetischen Grenzfall dagegen ist er entgegengesetzt dazu, also gleichgerichtet wie beim Einschalten des äußeren Kraftflusses. In den zwischen den zwei Grenzfällen liegenden Fällen ist der Ausschlag des Galvanometers für die Fälle des Überwiegens der diamagnetischen Induktion um so kleiner, je größer die Differenz $I_p - I_{dp}$, also je größer die Reibungsarbeit entgegen dem Parallelstellen der Elektronmagnete ist. Diese Reibungsarbeit hängt ab von dem kristallinischen Zustand des Supraleiters; sie dürfte durch die Unregelmäßigkeiten an den Grenzflächen benachbarter Kristallite und durch die Störungen aus der Einlagerung von Fremdatomen in das Kristallgitter vergrößert werden. In unserer Versuchsanordnung dürfte also der „diamagnetische" Ausschlag des ballistischen Galvanometers für einen Vielkristall kleiner sein als für einen Einkristall aus dem gleichen Material, und ebenso für eine Legierung eines supraleitenden Metalls ebenfalls kleiner als für das reine Metall.

Mit der angenommenen Versuchsanordnung lassen sich weitere Versuche über die vermutlichen Erscheinungen aus der Parallelstellung der Elektronmagnete ausführen. Zunächst ein Versuch im Zustand der Supraleitung.

Wenn der supraleitende Zustand erreicht ist und das ballistische Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigt, werde der zentrale Strom ausgeschaltet, also der von ihm herrührende Kraftfluß I_a aus dem supraleitenden Zylinder der Spule fortgenommen. Dadurch wird im Zylinder ein Induktionsfluß I_{2i} induziert, der genau entgegengesetzt gleich I_a ist, weil ja die Induktionsflußänderung im vollkommen supraleitenden Zustand erfolgt, so daß die gesamte Änderung des Induktionsflusses $-I_a + I_{2i}$ Null ist. Das ballistische Galvanometer im Stromkreis der Spule zeigt darum beim Ausschalten des zentralen Stromes nur den Ausschlag, welcher der Herausnahme des magnetischen Kraftflusses aus dem Zwischenraum zwischen Spule und Oberfläche des supraleitenden Hohlzylinders entspricht. Zwar erfährt die Spule bei diesen Vorgängen nichts von der Fortnahme des Kraftflusses I_a aus ihrer Windungsfläche, aber wir wissen dies aus der Tatsache des Ausschaltens des zentralen Stromes. Und hieraus sowie aus

der Feststellung, daß das ballistische Galvanometer keine Änderung des gesamten Induktionsflusses angezeigt hat, können wir schließen, daß beim Ausschalten des zentralen Stromes im Supraleiter ein neuer Induktionsfluß $I_{2i} = I_a$ sich hergestellt hat. I_{2i} setzt sich aus zwei Teilen zusammen, dem Induktionsfluß $I_{2da} - I_{2dd}$, der in den parallelgestellten Elektronenstromkreisen beim Ausschalten des zirkularen Feldes induziert wird, und dem Induktionsfluß I_s, welcher zu dem Dauerstrom[1]) gehört, der in dem Körper des Supraleiters infolge der Fortnahme von I_a induziert wird. Es ist also

$$I_{2i} = I_{2da} - I_{2dd} + I_{2s} .$$

Dieser neue Induktionsfluß lagert sich über den schon zuvor vorhandenen Induktionsfluß

$$I_{1i} = I_p - I_{dp} - I_{1da} + I_{1dd} .$$

Der gesamte Induktionsfluß, der nach dem Ausschalten des zentralen Stromes im Supraleiter steht, ist demnach

$$I_{1i} + I_{2i} = I_{3i} = I_p - I_{dp} + [I_{2da} - I_{1da}] + [I_{1dd} - I_{2dd}] + I_{2s} .$$

In dem vorstehenden Ausdruck ist I_{2da} etwas größer als I_{1da}, ebenso I_{2dd} etwas größer als I_{1dd}, weil beim Entstehen von I_{2i} die Elektronenstromkreise bereits parallelgestellt, also nicht wie beim Entstehen von I_{1i} unter Leistung von Reibungsarbeit erst parallelgestellt werden müssen.

Nun werde der dritte Versuch gemacht. Es werde nämlich bei ausgeschaltetem zentralem Strom, also bei Abwesenheit des äußeren Kraftflusses I_a die Temperatur des Supraleiters rasch erhöht, so daß er vom supra- in den normalleitenden Zustand übergeht. Es bricht dann bei diesem Übergang mit der axialen Ordnung in den Verbänden der Elektronmagnete auch der von ihnen getragene Induktionsfluß, sowie der im supraleitenden Zustand induzierte körperliche Strom und damit der gesamte Induktionsfluß im Zylinder zusammen. Das Verschwinden des im ganzen positiven Induktionsflusses gibt sich kund in einem positiven Ausschlag des ballistischen Galvanometers, entsprechend dem Vorzeichen des Ausschlages bei Fortnahme des Kraftflusses I_a im normalleitenden Zustand.

Wie auf der Hand liegt, hängen die vorstehend beschriebenen Erscheinungen in quantitativer Hinsicht ab von der Größe der Arbeit, welche bei der Parallelstellung der Elektronmagnete durch das äußere magnetische Feld entgegen rücktreibenden und dämpfenden Kräften geleistet werden muß. Welche Verhältnisse in Wirklichkeit bei den verschiedenen Supraleitern vorkommen, kann nur der Versuch ergeben. Auch war es Sache quantitativer Messungen, zu ermitteln, wie der ballistische Ausschlag des Galvanometers unter den betrachteten Versuchsbedingungen beim Übergang von der Supra- zur Normalleitung abhängt von der Stärke des induzierenden äußeren Feldes. Dies ist in den nachstehenden Untersuchungen von Steiner und mir zur Aufklärung der magnetischen Induktion in Supraleitern geschehen. Ihr Ergebnis sei im Anschluß an die vorstehenden Überlegungen dargestellt an Hand der schematischen Abb. 2. In ihr ist als Abszisse an-

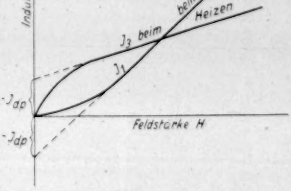


Abb. 2.

getragen die magnetische Feldstärke, als Ordinate die magnetische Induktion I_{1i}, deren Einschwanken beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand durch den ballistischen Ausschlag des Galvanometers angezeigt wird, und die Induktion I_{3i}, welche beim Übergang vom supra- zum normalleitenden Zustand infolge der Temperaturerhöhung zusammenbricht und

[1]) Beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand und umgekehrt, also außerhalb des vollkommen supraleitenden Zustandes braucht für die Induktion eines Stromes in der Spule keine Rücksicht genommen werden auf die Induktion von körperlichen Strömen in dem Zylinder; denn diese Ströme entstehen und vergehen infolge der Dämpfung durch den noch endlichen Widerstand so rasch, daß das ballistische Galvanometer dem An- und Absteigen der an sie geknüpften Induktionsflüsse nicht zu folgen vermag. Es ist allerdings der Fall denkbar, daß beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand zwar nicht körperliche Dauerströme entstehen, welche im ganzen Leiter kreisen, wohl aber „zellenhafte" Dauerströme, welche in supraleitend gewordenen Kristalliten des Leiters durch das Einschwanken eines Induktionsflusses von seiten der sich parallel stellenden Elektronmagnete in diesen induziert werden. Die Summe der von ihnen hervorgerufenen zellenhaften Induktionsflüsse I_{1s} müßte in diesem Falle in den obigen Ausdruck für I_{1i} eingeführt werden, und zwar mit negativem Vorzeichen wie I_{1da}.

durch einen entsprechenden Ausschlag des ballistischen Galvanometers angezeigt wird. Wie man aus der Abbildung ersieht, besteht zwischen den zwei Induktionen und der äußeren Feldstärke für kleine Werte von dieser keine Proportionalität, wohl aber ist für größere Werte der Feldstärke die Änderung der Induktionen proportional der Änderung der Feldstärke, der entsprechende Teil der Kurven also angenähert geradlinig. Dieser Zusammenhang zwischen magnetischer Induktion und äußerer Feldstärke ist auf Grund der obigen Überlegungen leicht zu verstehen. Ausgehend von der Feldstärke 0 wächst nämlich zunächst sowohl die paramagnetische Induktion $I_p - I_{dp}$ wie die diamagnetische Induktion $-I_{da} + I_{dd}$ mit wachsendem $\mathfrak{H}$ an, wobei die axiale Gleichrichtung der Elektronmagnete mehr und mehr zunimmt; schließlich erreicht diese eine Sättigung, so daß der paramagnetische Teil der Induktion $I_p - I_{dp}$ einen konstanten Wert angenommen hat. Bei weiter wachsender äußerer Feldstärke wächst dann nur mehr der diamagnetische Teil der Induktion linear mit der äußeren Feldstärke. Entsprechende Verhältnisse gelten für die Induktion I_{3i}. Verlängert man den geradlinigen Teil der zwei Induktionskurven, so schneiden die Extrapolationsgeraden auf der Ordinatenachse den Sättigungsbetrag der paramagnetischen Induktion $I_p - I_{dp}$ ab.

Die Aufdeckung des nicht linearen Teiles der magnetischen Induktion in Supraleitern ist das Neue an den Versuchen von Steiner und mir. Aus ihnen läßt sich ein Schluß auf eine paramagnetische Induktion und damit auf das Vorhandensein eines magnetischen Eigenmomentes an dem Leitungselektron ziehen und darüber hinaus eine zwanglose Klärung der von Meißner und Ochsenfeld aufgefundenen diamagnetischen Induktion in Supraleitern geben.

Aus der Tatsache des plötzlichen Abfalls des Widerstandes beim Übergang von der Normal- zur Supraleitung konnte man bereits gleich nach der Entdeckung der Supraleitung vermuten, daß die Supraleitung durch eine materielle Veränderung innerhalb des Supraleiters bedingt wird. Aus der Tatsache der sog. Hysteresiserscheinungen an Supraleitern, in denen der Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur oder zwischen Widerstand und magnetischem Feld beim Übergang von der Normal- zur Supraleitung ein anderer ist als beim Übergang von der Supra- zur Normalleitung, konnte man vermuten, daß die materielle Veränderung, welche die Supraleitung bedingt, wenn sie einmal hergestellt ist, auch bei höheren Temperaturen oder in stärkeren magnetischen Feldern sich zu behaupten vermag als bei den Werten dieser Größen für ihre Herstellung. Aber fraglich blieb die Art der materiellen Veränderung. Wenn man die materielle Veränderung an den Leitungselektronen suchte, so mußte man annehmen, daß sie bei ihnen in einer wechselseitigen axialen Einstellung und Zusammenbindung besteht. Auf diesem Standpunkt der Überlegung erhob sich dann die Frage, ob die Bewegung der Elektronen oder das auf sie wirkende äußere elektrische Feld oder das magnetische Feld auf Grund ihrer Strömung ihre axiale Einstellung und Zusammenbindung herbeiführt. In den Messungen von Steiner und mir über die magnetische Induktion in Supraleitern ist allein ein äußeres magnetisches Feld zur Wirkung auf einen Supraleiter gebracht. Es ist damit entschieden, daß die materielle Veränderung in Supraleitern, welche die Supraleitfähigkeit bedingt, in der axialen Ordnung der Leitungselektronen auf Grund ihrer magnetischen Eigenmomente besteht. Aus der Tatsache, daß die diamagnetische Induktion in Supraleitern hinsichtlich ihrer Größe parallel geht zu der paramagnetischen Induktion (Parallelstellung der Elektromagnete), ja diese zur Voraussetzung hat, läßt sich der Schluß ziehen, daß der Stromkreis des Elektrons, in welchem die diamagnetische Induktion erfolgt, senkrecht zum magnetischen Eigenmoment des Elektrons steht. Würde das Elektron Kugelform haben, so würde die diamagnetische Induktion in ihm unabhängig von der Achsenstellung seines magnetischen Eigenmoments für alle Achsen durch seinen Mittelpunkt gleich groß sein.

3. Probleme und Folgerungen.

Nach Aufklärung der magnetischen Induktion in Supraleitern ergibt sich für die mathematisch-theoretische Untersuchung ein wichtiges Problem. Es sind ja die freien Leitungselektronen als ringförmige Kreisel aufzufassen, welche Träger eines magnetischen Eigenmomentes und gleichzeitig supraleitende Stromkreise sind. In der Sprache der Mechanik sind sie also Kreisel unter Zwang, nämlich unter der Kraft von seiten eines äußeren magnetischen Feldes auf ihre magnetischen Momente und unter der wechselseitigen Kraft ihrer magnetischen Momente, und außerdem sind sie gleichzeitig Kreisel unter Reibung gemäß meiner Annahme von einer Arbeit bei ihrer axialen Parallelstellung. Die theoretische Behandlung des Verhaltens eines Aggregates von solchen Elektronmagnetkreiseln in einem übergelagerten magnetischen Feld wird noch dadurch verwickelt, daß in den Elektronkreiseln bei der Herstellung des magnetischen Feldes in ihrem Raume und auch während des Spiels ihrer Bewegungen in ihnen die Induktion

von elektromotorischen Kräften gemäß den Maxwellschen Gleichungen erfolgt. Es dürfte gut sein, der mathematischen Behandlung dieses Problems jedenfalls zunächst lediglich die allgemeinen Gleichungen der Dynamik und der Maxwellschen Theorie zugrunde zu legen ohne die dogmatische Einführung einer sog. Quantenbedingung. Es ist allerdings möglich, daß bei der Anwendung einer solchen Theorie auf die Ergebnisse der Beobachtung das Plancksche Wirkungsquantum h als eine Eigenschaft des ringförmigen kreiselnden Elektrons sich ergibt. Ich selbst habe bereits 1907 in meiner ersten Mitteilung der Vorstellung von der Axialität des Elektrons die Konstante h mit einer innerzyklischen Bewegung und einer Winkelgeschwindigkeit in Verbindung gebracht.

In den obigen Überlegungen habe ich bereits zwei Wirkungen eines übergelagerten magnetischen Feldes auf die Leitungselektronen eines Supraleiters betrachtet, nämlich die diamagnetische Induktion infolge des Durchschwankens des äußeren magnetischen Kraftflusses durch die Windungsfläche der Leitungselektronen und die axiale Parallelstellung der Elektronmagnete durch das äußere magnetische Feld. Bei diesen Wirkungen kann man zunächst den Fall betrachten, daß das äußere magnetische Feld verhältnismäßig schwach ist, so daß das in dem einzelnen Elektronmagnet induzierte diamagnetische Moment kleiner ist als sein magnetisches Eigenmoment. Solange dies der Fall ist, werden die parallelgestellten Elektronmagnete sowohl durch ihre wechselseitige Richtkraft in ihrer Achsenlage festgehalten wie durch die Richtkraft von seiten des äußeren magnetischen Feldes. Wird aber die äußere magnetische Feldstärke weiter gesteigert, so wächst proportional mit ihr das in dem einzelnen Elektron induzierte diamagnetische Moment und wird schließlich größer als sein magnetisches Eigenmoment. Dann hat zwar die wechselseitige Richtkraft zwischen den parallelgestellten Elektronmagneten noch die gleiche Richtung wie früher, da sich die Vorzeichen der magnetischen Gesamtmomente der benachbarten Elektronen umgekehrt haben, aber die Richtkraft auf das einzelne Elektron von seiten des äußeren Feldes hat dann das entgegengesetzte Vorzeichen, so daß mit weiter wachsender Feldstärke, der Zusammenhalt im Verband der Elektronmagnete immer schwächer wird und schließlich bei der jeweilig vorhandenen Temperatur mit einem für diese veränderlichen kritischen Wert der Feldstärke von der thermischen Bewegung zerstört wird. Es ist also zu erwarten, daß oberhalb eines „kritischen" Wertes der magnetischen Feldstärke der supraleitende Zustand verschwindet. Das Auftreten einer kritischen Feldstärke oberhalb welcher Supraleitung verschwindet, ist in der Tat eine schon lange bekannte Erscheinung. Es ist möglich, daß sie in der vorstehenden Weise zu erklären ist. Bei weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen darüber ist allerdings auch noch eine weitere Wirkung des magnetischen Feldes auf die Supraleitung zu berücksichtigen. Erfolgt nämlich die Strömung der Elektronenverbände in der Supraleitung senkrecht zu einem magnetischen Feld, so erfahren diese eine ablenkende Kraft senkrecht zu ihrer Geschwindigkeit und zum magnetischen Feld und werden durch sie an das Gitter der Atomionen gedrängt, so daß sie unter den dabei auftretenden Störungen zerrissen werden können, jedenfalls wird hierdurch die thermische Störung der Elektronenverbände verstärkt.

Nach den oben mitgeteilten Überlegungen erfolgt die axiale Ordnung der Elektronmagnete in Supraleitern durch ein äußeres magnetisches Feld. Es erscheint grundsätzlich möglich, daß in Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes die Elektronmagnete eines Supraleiters wenigstens in Zellen oder Kristalliten auf Grund ihrer wechselseitigen magnetischen Richtkraft zu Verbänden zusammentreten. In dieser Hinsicht wird es interessant sein, ob die Änderung der spezifischen Wärme beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand auch dann erfolgt, wenn kein äußeres magnetisches Feld wirksam ist.

Durch die nachstehenden Untersuchungen von mir und Steiner ist es zum mindesten sehr wahrscheinlich geworden, daß das Elektron außerhalb seiner Bindung an ein bestimmtes Atom als Leitungselektron eine ringförmige Struktur besitzt oder einen widerstandslosen ringförmigen Stromkreis darstellt und außerdem ein magnetisches Moment, also eine innerzyklische Bewegung besitzt. Demgemäß haben wir in allen Erscheinungen, die sich an dem einzelnen Elektron abspielen, zwei Eigenschaften des Elektrons in Betracht zu ziehen: den Durchmesser und die Achsenstellung seines Ringes, ferner die Frequenz in seinem elektromagnetischen Felde infolge seiner innerzyklischen Bewegung. Hinsichtlich der Form und Frequenz seines elektromagnetischen Feldes ist das Elektron einem Lichtwirbel (Photon) ähnlich; ein Bündel von Elektronenstrahlen bestimmter Geschwindigkeit kann darum in einem Kristallgitter ähnlich gebeugt werden wie ein Bündel von Lichtwirbelstrahlen bestimmter Frequenz. Das ringförmige Elektron ist selbstverständlich nicht als starrer Körper zu betrachten, auch die Frequenz seines elektromagnetischen Feldes nicht als unveränderlich; vielmehr sind sein Ring-

durchmesser und seine Frequenz mit der auf dem Elektron sitzenden Energiemenge veränderlich, also veränderlich mit seiner Bindung an seine Umgebung (Atom oder Kristallgitter), ferner veränderlich mit seiner Geschwindigkeit in seinem Zustand als Kathodenstrahl. Es ist hierbei zu beachten, daß auch das ruhende Elektron auf Grund seiner innerzyklischen Bewegung entsprechend seinem magnetischen Eigenmoment eine Eigenfrequenz seines elektromagnetischen Feldes besitzt; dadurch, daß das Elektron eine Geschwindigkeit erhält, also ein Kathodenstrahl wird, erfährt seine bereits vorhandene Eigenfrequenz lediglich eine Vergrößerung. Die Erscheinung der Beugung von Kathodenstrahlen an Kristallgittern wird auf diese Weise verständlich, ohne daß man unter Mißbrauch des Wortes „Welle" zu der physikalisch unmöglichen, gekünstelten Konstruktion einer sog. „Elektronenwelle" oder „Materiewelle" zu greifen braucht.

Jedem einzelnen Elektron, das dem Verband eines Atoms oder Atomions angehört, ist ein bestimmtes magnetisches Moment nach den vorstehenden Vorstellungen eigen. Da nach meiner Auffassung von der Axialität der Atomstruktur die Elektronen eines Atoms und seine positiven Ladungen bestimmte Gleichgewichts- und Achsenlagen im Atomverband einnehmen, so setzen sich ihre magnetischen Momente vektoriell zu einem magnetischen Gesamtmoment des Atoms oder Atomions zusammen. Das magnetische Gesamtmoment des Atoms eines Elementes kann Null sein, das Atom verhält sich dann als Ganzes diamagnetisch; oder es kann von Null verschieden sein, das Atom oder Atomion verhält sich dann paramagnetisch.

Zwischen dem magnetischen Verhalten eines Elektrons im Atomverband und dem magnetischen Verhalten eines freien Elektrons (Leitungselektron) besteht ein wichtiger Unterschied. Jenes kann nämlich nicht wie dieses unabhängig von dem Atomverband von einem äußeren magnetischen Feld gedreht werden, vielmehr tritt das magnetische Gesamtmoment des Atoms oder Atomions gegenüber dem äußeren Feld ins Spiel.

Nach diesen Hinweisen kann nunmehr der Rahmen der Folgerungen aus den zugrunde gelegten Überlegungen über die supraleitenden Metalle hinaus auf alle metallischen Leiter erweitert werden. Denn mit Recht ist zu folgern, daß das magnetische Moment der Leitungselektronen für das magnetische Verhalten aller metallischen Leiter von Bedeutung ist. Die Reihe der in dieser Hinsicht möglichen Fälle wird eingefaßt durch zwei Grenzfälle.

Der rein diamagnetische Grenzfall ist dann gegeben, wenn die Atomionen oder Atome, zwischen welche die Leitungselektronen eingebettet sind, diamagnetisch oder nur sehr schwach paramagnetisch sind. In diesem Falle ist bei sehr niedriger Temperatur unter den früher angegebenen Voraussetzungen die Erscheinung der Supraleitfähigkeit möglich. Was die übrigen diamagnetischen Metalle betrifft, so ist zu beachten, daß die bisherigen magnetischen Messungen an ihnen aus meßtechnischen Gründen zumeist bei Zimmertemperatur und mit sehr großen Feldstärken durchgeführt wurden. Unter diesen Bedingungen überwiegt nach den mitgeteilten Überlegungen die diamagnetische Induktion in den Leitungselektronen; da das in ihnen induzierte diamagnetische Moment entgegengesetzt gerichtet ist zum äußeren Feld, so stellen die Elektronmagnete beim Vorhandensein einer rücktreibenden oder dämpfenden Kraft auf sie sich so ein, daß ihre Ringebene parallel dem äußeren Feld ist, also die diamagnetische Induktion in ihnen Null wird und lediglich infolge der Störung dieser Einstellung durch die thermische Bewegung sich bemerkbar machen könnte. Der Einfluß des magnetischen Eigenmomentes der Leitungselektronen in diamagnetischen Metallen wird also wie bei unseren Versuchen an Supraleitern nur in sehr schwachen äußeren Feldern beobachtbar werden.

Der andere Grenzfall ist derjenige der ferromagnetischen Körper. Zu seinem Verständnis genügt nicht die Betrachtung des Verhaltens der Leitungselektronen im äußeren magnetischen Feld, sondern es wird dieses Verhalten noch wesentlich bestimmt durch die magnetische Wirkung der paramagnetischen Atomionen, zwischen welche die Leitungselektronen eingebettet sind. Es liefern ja die magnetischen Momente der Atomionen unter der axial ordnenden Wirkung des äußeren Feldes ein inneres magnetisches Feld und dieses wirkt zusammen mit dem inneren magnetischen Feld von seiten der axial geordneten Leitungselektronen. Dank der Mitwirkung des Feldes von seiten der Atomionen können sich die Leitungselektronmagnete auch schon bei erhöhten Temperaturen zu magnetischen Verbänden ordnen; aber wie im Falle der Supraleitung die Verbände der Elektronmagnete beim Überschreiten der Übergangstemperatur auseinanderbrechen, so gibt es auch für die ferromagnetischen Körper eine bestimmte Temperatur (Curie-Punkt), bei deren Überschreitung der magnetische Verband der Leitungselektronen auseinanderbricht, der Ferromagnetismus also verschwindet. Und wie im Falle der Supraleitung steigt auch bei den ferromagnetischen Körpern der elektrische Widerstand beim Durchgang durch den Curie-Punkt infolge des Verschwindens der magnetischen Verbände der

Leitungselektronen erheblich an. Diese Änderung des Widerstandes beim Durchgang durch die Übergangstemperatur für Supraleiter und beim Durchgang durch den Curie-Punkt für ferromagnetische Leiter ist der wesentliche Zug in den verglichenen Erscheinungen. Das Auftreten der Supraleitfähigkeit ist nicht eine notwendige Folge aus der Bildung von Elektronenverbänden; es ist bei sehr tiefen Temperaturen möglich, bei höheren Temperaturen werden natürlich auch magnetische Verbände von Elektronen bei ihrer Bewegung im Kristallgitter ebenso einen Widerstand erfahren wie einzelne Leitungselektronen.

Zum Schluß sei noch ein Hinweis gegeben auf eine wichtige Folgerung aus der Feststellung des magnetischen Eigenmomentes und damit der innerzyklischen Bewegung des Elektrons. Dank seiner elektrischen Ladung ist im Elektron ein elektrisches Vektorfeld zentriert, dank seines magnetischen Eigenmomentes außerdem ein magnetisches Vektorfeld. Während man bisher nur mit der abstoßenden elektrischen Kraft zwischen zwei Elektronen rechnete, hat man in Zukunft auch ihre wechselseitige magnetische Richt- und Schubkraft in Betracht zu ziehen. Das gleichzeitige Auftreten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke in der Umgebung des Elektrons bedingt noch das Vorhandensein eines dritten Vektors in seinem Felde, nämlich des Strahlvektors, der ja das Vektorprodukt aus der elektrischen und magnetischen Feldstärke ist. Man hat also das Elektron allgemein, so auch im ruhenden und freien Zustande als ein Gebilde aufzufassen, in welchem die elektromagnetische Energie in geschlossenen Bahnen strömt, wie ich es bereits vor 30 Jahren vermutet habe. Aus der räumlichen Verteilung der strömenden elektromagnetischen Energie in dem Felde eines Elektrons können möglicherweise im Falle ihrer Dissymmetrie in bezug auf eine Ebene durch den Mittelpunkt und senkrecht zur Achse des Elektrons Schubkräfte sich ergeben, welche zwei Elektronen, die je einem Atomverband angehören, in koaxialer Gegenüberstellung sie und ihre Atomverbände in der Erscheinung der chemischen Valenz zusammenbinden.

Berlin-Charlottenburg, 1. Februar 1937.

(Eingegangen 27. Februar 1937.)

Versuche zur Aufklärung der magnetischen Induktion in Supraleitern.

Von J. Stark und K. Steiner.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die magnetische Induktion in Supraleitern ist lange Zeit nicht untersucht worden, wohl aus dem Grunde, daß man einerseits glaubte, zu einer solchen Untersuchung wie üblich große magnetische Feldstärken verwenden zu müssen, andererseits aber die reinen supraleitenden Metalle die Eigenschaft der Supraleitung schon in Feldern von wenigen 100 Gauß verlieren. Da fand W. Meißner zusammen mit R. Ochsenfeld[1]) im Jahre 1933 die merkwürdige Erscheinung, daß die Verteilung eines Magnetfeldes von etwa 5 Gauß um einen Zinneinkristall sich ändert, wenn dieser vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand im konstanten Feld durch Temperaturerniedrigung übergeführt wird. W. Meißner und F. Heidenreich[2]) haben das Ergebnis ihrer Untersuchungen über diese Erscheinung in folgendem Satz zusammengefaßt: „Aus einem massiven, sehr reinen supraleitenden Zylinder werden die Kraftlinien beim Eintritt der Supraleitfähigkeit völlig verdrängt. Das Kraftlinienbild in der Umgebung von massiven, reinen Supraleitern ist nach Eintritt der Supraleitfähigkeit so, wie es für den Wert Null der Permeabilität des Supraleiters nach der Maxwellschen Theorie zu erwarten ist."

In der vorausgehenden Mitteilung[3]) des einen von uns sind grundlegende Vorstellungen und Überlegungen über die Vorgänge bei der magnetischen Induktion in Supraleitern gegeben. Gemäß diesen Überlegungen wurden die nachstehenden systematischen Untersuchungen zur Aufklärung der magnetischen Induktion in Supraleitern angestellt.

Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der Induktion im Supraleiter wurde an zylindrischen Stäben aus Zinn und einer Zinn-Kadmiumlegierung mit 1 Proz. *Cd* sowie an einem Zinneinkristallrohr durchgeführt. Zur Messung war an dem zu untersuchenden Körper eine Induktionsspule fest angebracht, die mit einem ballistischen Galvanometer verbunden war. Abb. 1 zeigt die Anordnung zur Untersuchung zylindrischer Stäbe. Auf den mittleren Teil eines zylindrischen Stabes,

1) W. Meißner und R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787, 1933.
2) W. Meißner und F. Heidenreich, Physik. Zeitschr. **37**, 449, 1936.
3) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 269, 1937.

dessen Enden abgerundet waren, war eine Induktionsspule mit 2200 Windungen aufgewickelt, die aus lackisoliertem Kupferdraht von 0,05 mm

Abb. 1. Anordnung zur Untersuchung zylindrischer Stäbe im homogenen Magnetfeld.

Durchmesser bestand. Infolge des starken normalen Widerstandsabfalls des Kupfers mit sinkender Temperatur hat diese Spule bei der Temperatur des flüssigen Heliums nur noch wenige Ohm Widerstand und bedingt so nicht eine Verminderung der Empfindlichkeit infolge ihres elektrischen Widerstandes, wie es bei Zimmertemperatur der Fall wäre. Die freien Enden der Spule waren mit einem hochempfindlichen Drehspulgalvanometer (Supergalvanometer der Firma Siemens & Halske) verbunden, das als ballistisches Galvanometer verwendet wurde. Seine volle Schwingungsdauer betrug nur 5,5 Sekunden. Die verwendeten Zinnstäbe waren aus Kahlbaum-Zinn zur Analyse im Reagenzglas umgeschmolzen und an der Drehbank überdreht, bis oberflächliche Lunker sicher beseitigt waren. Eine Zinn-Kadmiumlegierung mit etwa 1 Proz. Kadmium war aus doppelt gereinigtem Zinn und Kadmium der Firma de Haen zusammengeschmolzen. Beide Proben wurden sofort nach ihrer Herstellung und nach mehrstündigem Tempern untersucht.

Zur Untersuchung von Quecksilber wurde die Induktionsspule auf ein dünnwandiges Reagenzglas aufgewickelt, das mit Quecksilber gefüllt wurde. Das Magnetfeld wurde durch ein eisenfreies Solenoid erzeugt und war parallel zur Zylinderachse gerichtet.

Abb. 2 zeigt die Anordnung für die Untersuchung des Zinneinkristallrohres Z, das von W. Meißner hergestellt und schon bei seinen obenerwähnten Messungen verwendet wurde. Es war 120 mm lang und hatte einen äußeren Durchmesser von 10 mm, die Bohrung einen Durchmesser von 6 mm. Auf dieses Zinnrohr war die Induktionsspule W wie bei einem ringförmigen Solenoid aufgewickelt. Sie bestand bei den ersten Versuchen aus 100 Windungen eines seidenumsponnenen Kupferdrahtes von 0,1 mm Durchmesser, bei späteren Versuchen aus 700 Windungen eines lackisolierten Kupferdrahtes von 0,05 mm Durchmesser. Die Enden der Spule waren wieder mit dem ballistischen Galvanometer G verbunden. Das Magnetfeld wurde hier durch einen in der Achse der Bohrung ausgespannten Kupferdraht A hergestellt, durch den ein Strom bis zu 4 Amp. geschickt werden konnte. Bei diesem Versuch wurde also ein zirkular gerichtetes Magnetfeld verwendet, dessen Kraftlinien innerhalb der Induktionsspule geschlossen waren. Diese Anordnung hat den großen Vorteil, daß sie gegen äußere magnetische Störungen sehr unempfindlich ist. Die Herstellung der Wicklung auf dem Zinnrohr ist allerdings sehr mühsam.

Bei allen Versuchen war die Horizontalkomponente des Erdfeldes mit Hilfe von einem Paar Helmholtzspulen, die Vertikalkomponente mit Hilfe eines Solenoids kompensiert. Die zu untersuchenden Körper tauchten direkt in das flüssige Helium ein. Temperaturerniedrigungen wurden durch Abpumpen des Heliumdampfes, Temperaturerhöhungen durch Einschalten einer eingebauten elektrischen Heizung hergestellt. Um einen möglichst schnellen Temperaturausgleich im Heliumbad beim Abpumpen bzw. Heizen zu erreichen, war ein Schraubenrührer eingebaut.

Abb. 2. Anordnung zur Untersuchung eines Zinneinkristallrohres im zirkularen Magnetfeld.

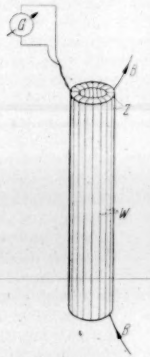


Abb. 3. Anordnung zur Untersuchung eines Zinneinkristallrohres bei Stromdurchgang durch den Zinnzylinder.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde das zirkulare Magnetfeld in der Weise erzeugt, daß der Strom nicht durch den in der Achse ausgespannten Kupferdraht geschickt wurde, sondern direkt durch den Zinnzylinder floß. Dazu waren oben und unten an dem Zylinder zwei reine Zinndrähte B an dem Einkristall vorsichtig angeschweißt, wie Abb. 3 zeigt.

Gang der Messungen.

Die Messungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

1. Nach dem Einfüllen des flüssigen Heliums wurde ein Magnetfeld eingeschaltet und der dabei in der Induktionsspule erzeugte Spannungsstoß mit dem ballistischen Galvanometer gemessen.
2. Darauf wurde durch möglichst rasches Abpumpen des Heliumdampfes die Temperatur bis unter den Sprungpunkt der Probe gesenkt. Dabei wurde im ballistischen Galvanometer wieder ein Ausschlag beobachtet (Meißner-Ochsenfeld-Effekt).
3. Nach Eintritt der Supraleitung wurde das Magnetfeld ausgeschaltet. Auch hier wird ein Ausschlag beobachtet, schon weil zwischen der Induktionsspule und dem supraleitenden Körper immer ein Zwischenraum vorhanden ist.
4. Nach dem Ausschalten des Feldes wird durch Einschalten der elektrischen Heizung und Schließen des Ventils für die abziehenden Heliumdämpfe die Temperatur möglichst schnell so weit erhöht, daß der normalleitende Zustand wieder eintritt. Dabei wurde ebenfalls das ballistische Galvanometer beobachtet.
5. Als Gegenversuch wurde nach dem Abpumpen (siehe 2) das Magnetfeld im supraleitenden Zustand der Probe nicht ausgeschaltet, sondern die Temperatur bei eingeschaltetem Feld erhöht.

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse solcher Messungen am Einkristallrohr und an zylindrischen Stäben aus polykristallinem Zinn und einer Zinn-Kadmiumlegierung sind in den folgenden Zahlentafeln und Abbildungen zusammengestellt. Ähnliche Ergebnisse wie an polykristallinem Zinn wurden auch bei Quecksilber erhalten. Alle Zahlentafeln enthalten in der ersten Spalte das Magnetfeld, das beim Übergang in den supraleitenden Zustand eingeschaltet war. In Spalte 2–6 sind die beobachteten ballistischen Ausschläge α eingetragen: Spalte 2 enthält den beim Ein- (oder Aus-)schalten des Magnetfeldes im normalleitenden Zustand beobachteten ballistischen Ausschlag α_1, Spalte 3 den Wert α_2 beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand mit eingeschaltetem Feld (Meißner-Ochsenfeld-Effekt), wenn der Heliumdampf möglichst schnell abgepumpt wurde; Spalte 4 den Ausschlag α_3 beim Ausschalten des angelegten Magnetfeldes im supraleitenden Zustand; Spalte 5 den Ausschlag α_4, der beim Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand beobachtet wurde, wenn nach dem Eintritt der Supraleitung das Magnetfeld ausgeschaltet wurde und dann die Temperatur des Heliumbades durch Erhöhen des Dampfdruckes unter Zuhilfenahme einer elektrischen Heizung bis über die Übergangstemperatur der untersuchten Probe erhöht wurde. Spalte 6 enthält als Gegenversuch zu Spalte 5 den beim Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand mit äußerem Magnetfeld beobachteten Ausschlag α_5. Das Feld war dabei nach Eintritt der Supraleitung nicht ausgeschaltet worden. In Spalte 7 ist die Differenz der Ablesungen von Spalte 2 und 4 angegeben. Die in den Zahlentafeln eingetragenen Werte sind bereits Mittelwerte aus mehreren Beobachtungen, an denen aber keine weiteren Korrekturen angebracht sind. Das Vorzeichen ist so gewählt, daß einer Abnahme des Induktionsflusses durch die Spule ein positives, einer Zunahme des Induktionsflusses ein negatives Vorzeichen in den Zahlentafeln entspricht. Die in den Spalten 3 und 6 der einzelnen Zahlentafeln eingetragenen Werte α_2 und α_5 sind für alle untersuchten Proben als Kurven in Abb. 4 dargestellt; ebenso sind die in Spalte 5 eingetragenen Werte α_4 in Abb. 5 aufgezeichnet.

Fehlerquellen.

Die Verwendung eines ballistischen Galvanometers hat zur Voraussetzung, daß die Zeit des Spannungsstoßes klein ist gegenüber der Schwingungsdauer des Galvanometers. Diese Voraussetzung ist bei den vorliegenden Versuchen wahrscheinlich nur zum Teil erfüllt, zumal die Schwingungsdauer des zur Verfügung stehenden Galvanometers ziemlich kurz, nämlich nur 5,5 sec für die volle Schwingung war. Die Zeit des Spannungsstoßes ist beim Ein- bzw. Ausschalten des Magnetfeldes (α_1 bzw. α_3) sicher klein gegenüber der Schwingungsdauer. Die in Spalte 2 und 4 der Zahlentafeln angegebenen Zahlen müssen deshalb nicht korrigiert werden.

Dies gilt aber nicht mehr für den beim Abpumpen bzw. Aufheizen beobachteten Ausschlag, so daß die Werte α_2, α_4 und α_5 etwas zu klein gemessen werden. Vor allem ist die zeitliche Dauer der Temperaturänderung hierbei von Einfluß, die unter Berücksichtigung der Saugeschwindigkeit der Pumpen bzw. der Heizstärke und des Wärmeaustausches im Heliumbad erreicht werden kann. Vielleicht spielt auch die Größe des Temperaturbereiches noch eine Rolle, in dem der Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand oder umgekehrt erfolgt. Nach den bisherigen Erfahrungen findet

Zahlentafel I.

Sn-Einkristallrohr im zirkularen Feld. Induktionsspule von 700 Windungen.
nl. = normalleitend, sl. = supraleitend.

1	2	3	4	5	6	7
Äußeres Magnetfeld in Gauß	Ballistischer Ausschlag in Skalenteilen für					
	H ein im nl. Zustand α_1	Abpumpen mit H α_2	H aus im sl. Zustand α_3	Heizen ohne H α_4	Heizen mit H α_5	H reduziert $\alpha_1 + \alpha_3$
0,01	— 1,35	+ 0,7	+ 0,2	+ <0,2	— 0,35	— 1,1
0,05	— 6,75	+ 4,1	+ 1,3	+ 0,8	— 4,1	— 5,4
0,5	— 69	+ 41,5	+ 13,3	+ 2,0	— 47,8	— 55,7
1,0	— 139	+ 88	+ 27,6	+ 2,4	— 96	— 111,4
Ballistisch gem. Bruchteil	100 Proz.	84 Proz.	100 Proz.	99 Proz.	90 Proz.	—

Zahlentafel II.

Sn polykr. getempert, im longitud. Feld. Induktionsspule 2200 Windungen.

0,034	— 10,2	+ 0,2	+ 0,4	+ 9,1	— 0,3	— 9,8
0,102	— 32,2	+ 1,8	+ 1,6	+ 26,5	— 2,5	— 30,6
0,34	— 103,1	+ 9,7	+ 5,3	+ 76,6	— 15,2	— 97,8
1,02	— 302	+ 62,5	+ 15,5	+ 151	— 112,8	— 286,5
Ballistisch gem. Bruchteil	100 Proz.	60 Proz.	100 Proz.	93 Proz.	93 Proz.	—

Zahlentafel III.

Sn polykr. nicht getempert, im longitud. Feld. Induktionsspule 2200 Windungen.

0,034	— 8,5	+ 1,3?	+ 0,45	+ 7,5	—	— 8,0
0,102	— 28,7	+ 1,2	+ 1,4	+ 23,6	— 1,2	— 27,3
0,34	— 101,6	+ 6,1	+ 4,7	+ 74,9	— 10,4	— 96,9
1,02	— 307,6	+ 47,5	+ 16,0	+ 179,6	— 83,7	— 291,6
Ballistisch gem. Bruchteil	100 Proz.	58 Proz.	100 Proz.	90 Proz.	90 Proz.	—

Zahlentafel IV.

Sn-Cd-Legierung mit 1 Proz. Kadmium, getempert, im longitud. Feld.
Induktionsspule 2200 Windungen.

0,034	— 9,9	0	+ 0,4	+ 8,4	< — 0,3	— 9,5
0,102	— 30,5	+ 0,1	+ 1,5	+ 26	— 0,65	— 29,0
0,34	— 98,2	+ 0,8	+ 4,8	+ 75,6	— 1,3	— 93,4
1,04	— 290,1	+ 3,6	+ 14,2	+ 201,5	— 3,2	— 275,9
Ballistisch gem. Bruchteil	100 Proz.	—	100 Proz.	85 Proz.	85 Proz.	—

Zahlentafel V.

Sn-Einkristallrohr, Induktionsspule 100 Windungen. Strom durch *Sn*-Zylinder.

2,0 Amp.	— 8,9 ± 0,3	+ 7,0 ± 0,5	+ 1,4 ± 0,1	+ 0,3 —	— 6,6 ± 1,3	— 7,5 ± 0,4
Ballistisch gem. Bruchteil	100 Proz.	97 Proz.	100 Proz.	92 Proz.	92 Proz.	—

dieser Übergang für einen Einkristall aus einem reinen Metall in einem sehr engen Temperaturbereich statt, während für Legierungen und auch schon für polykristalline reine Metalle ein etwas breiteres Temperaturgebiet für den Übergang zu erwarten ist. Ferner ist in starken Magnetfeldern die Übergangskurve etwas flacher geneigt als im feldfreien Raum. Bei den schwachen hier verwendeten Feldern dürfte dieser Einfluß aber ohne Bedeutung sein. Weiter ist zu berücksichtigen, daß die Temperaturänderungen beim Abpumpen und beim Heizen nicht gleich schnell verliefen und daß weiter auch die Temperaturänderungen beim Abpumpen oder Heizen von Versuch zu Versuch nicht immer genau gleich schnell erfolgten. Eine weitere Störung ist bei der großen Empfindlichkeit des Galvanometers durch die in den Zuführungsdrähten zu den Induktionsspulen vorhandenen Thermokräfte gegeben, die bei der Temperaturänderung eine kleine Verlagerung des Nullpunktes bewirken.

Um einen Anhalt dafür zu bekommen, welcher Bruchteil des größtmöglichen ballistischen Ausschlags bei den in Spalte 3, 5 und 6 aufgeführten Versuchen noch beobachtet wurde, kann man folgende allgemeine Überlegungen anstellen:

1. Geht man vom normalleitenden Zustand aus und ist beim Abpumpen und Heizen dauernd ein Magnetfeld eingeschaltet, so muß $+\alpha_2 = -\alpha_5$ sein. Die gefundenen Unterschiede müssen durch eine verschieden lange Dauer des Induktionsstoßes erklärt werden.
2. Der Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand wird sowohl mit als auch ohne Magnetfeld praktisch gleich schnell verlaufen; deshalb ist die Annahme berechtigt, daß die systematischen Fehler bei den in Spalte 5 und 6 angegebenen Beobachtungen (α_4 und α_5) denselben Bruchteil des Wertes ausmachen.
3. Wird der zu untersuchende Körper mit eingeschaltetem äußeren Magnetfeld bis in den supraleitenden Zustand abgekühlt (Spalte 3), das Feld nach Eintritt der Supraleitung ausgeschaltet (Spalte 4) und der Körper dann ohne ein äußeres Feld in den normalleitenden Zustand übergeführt (Spalte 5), so muß wegen $+\alpha_2 = -\alpha_5$

$$\alpha_1 = -\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4 = +\alpha_5 - \alpha_3 - \alpha_4$$

sein. Da α_1 und α_3 keiner Korrektur bedürfen und α_4 und α_5 um denselben Bruchteil ihres Wertes zu klein sind, gibt unter Berücksichtigung der Vorzeichen die Größe $\alpha_5 - \alpha_4/\alpha_1 + \alpha_3$ den ballistisch gemessenen Bruchteil beim Aufheizen an. Dieser schwankt bei den verschiedenen Meßreihen zwischen 85 und 95 Proz. und ist unter den Zahlentafeln angegeben. Da ferner $+\alpha_2 = -\alpha_5$ sein sollte, läßt sich aus dieser Beziehung auch der beim Abpumpen gemessene Bruchteil des ballistischen Ausschlags ermitteln, der ebenfalls angegeben ist.

Trotz der Störungen und grundsätzlichen Fehler ist in allen Fällen das Vorzeichen der ballistischen Ausschläge vollkommen sicher und auch der Wert der gefundenen Zahlen für die hier angestellten Überlegungen brauchbar. Es zeigt sich nämlich, daß bei allen Feldstärken ungefähr derselbe Bruchteil gemessen wird, d. h. daß die in den einzelnen Spalten angegebenen Werte unter sich vergleichbar sind. Die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen vom Mittelwert betragen allerdings mitunter bis zu 25 Proz. des angegebenen Wertes.

Die in der Spalte 2 angegebenen Zahlen sind in allen Zahlentafeln proportional der in Spalte 1 angegebenen Feldstärke, wie es für normalleitende Metalle zu erwarten ist.

Aber auch die in Spalte 4 angegebenen Zahlen sind proportional mit der Feldstärke. Durch besondere Versuche wurde außerdem noch festgestellt, daß diese Werte α_3 quantitativ gleich sind mit den ballistischen Ausschlägen, die man erhält, wenn das Magnetfeld erst eingeschaltet wird, nachdem der supraleitende Zustand bereits hergestellt ist. Dabei kann infolge der außerordentlich großen Leitfähigkeit auf Grund der Maxwellschen Theorie keine Änderung des gesamten Induktionsflusses in dem Supraleiter erfolgen. Diese beiden Tatsachen sprechen dafür, daß die Ausschläge α_3 nur durch den in dem unvermeidlichen Zwischenraum zwischen dem supraleitenden Körper und der Induktionsspule verlaufenden Kraftfluß hervorgerufen sind. Man hat auf diese Weise die Möglichkeit, den im normalleitenden Zustand den Körper allein durchsetzenden Induktionsfluß als Differenz aus den in Spalte 2 und 4 eingetragenen Werten $(\alpha_1 + \alpha_3) = \alpha_6$ zu ermitteln (Spalte 7).

Aus den in Spalte 4 eingetragenen Werten darf man nun schließen, daß beim Ausschalten eines Magnetfeldes im supraleitenden Zustand keine Änderung des Induktionsflusses durch den supraleitenden Körper stattfindet.

Das Hauptergebnis der Messungen ist die in den Spalten 3 und 6 und in Spalte 5 der Zahlentafeln zum Ausdruck kommende Feldabhängigkeit der Induktionsänderung beim Eintritt und Aufhören der Supraleitung, die in den Abb. 4 und 5 für alle Proben zusammen aufgezeichnet ist. Von den Kurven in Abb. 4 scheint nur die Kurve 1 eine Gerade zu sein, die aber nicht genau

durch den Nullpunkt geht, soweit die Meßgenauigkeit darüber eine Aussage erlaubt. Die übrigen Kurven sind sicher alle gekrümmt. Der Verlauf der Kurven in Abb. 4 läßt nun vermuten,

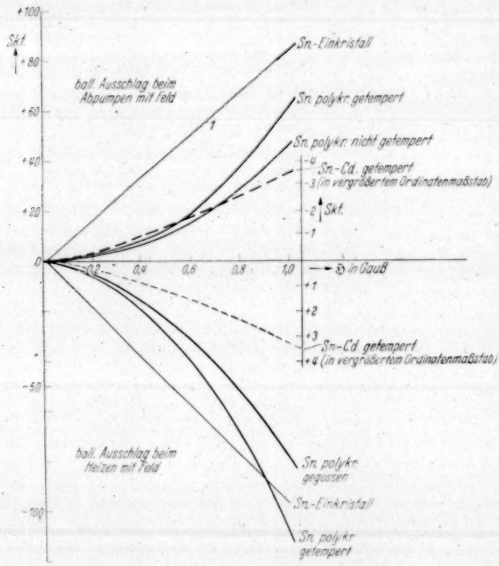


Abb. 4. Ballistischer Ausschlag beim Abpumpen und Heizen mit Feld.

daß, im Sinne der in der voranstehenden Arbeit[1]) geäußerten Vorstellung, sich zwei Erscheinungen überlagern, nämlich eine paramagnetische Ausrichtung und eine diamagnetische Induktion. Gemessen wird nur die Überlagerung dieser beiden Vorgänge. Eine diamagnetische Induktion ist immer proportional mit der Feldstärke. Da die paramagnetische Ausrichtung nicht proportional mit der Feldstärke ist, sondern mit wachsendem Feld einem Sättigungswert zustrebt, kann man versuchen, aus der Neigung der Kurven bei etwas höheren Feldern Rückschlüsse auf die Größe des durch diese Ausrichtung hervorgerufenen Ausschlags zu ziehen. Denn die Kurven in Abb. 4 sollten bei höheren Feldern gerade Linien werden, deren Verlängerung die Ordinate nicht im Nullpunkt schneidet, sondern an einer um den Betrag der paramagnetischen Sättigung verschobenen Stelle, wie dies für Kurve 1 der Fall zu sein scheint.

Aus der weiteren Tatsache, daß nach dem Ausschalten des Magnetfeldes im supraleitenden Zustand noch eine Magnetisierung im Supraleiter vorhanden ist, die erst beim Übergang in den normalleitenden Zustand verschwindet (Spalte 5), ist zu schließen, daß die beim Abkühlen primär erfolgende (paramagnetische) Magnetisierung auch nach Abschalten eines äußeren Magnetfeldes mindestens zum Teil im supraleitenden Zustand festgehalten wird. Dieser paramagnetische Anteil drückt sich aus im Gang der in Spalte 5 angegebenen Werte α_4. Sie sind in Abb. 5 als Funktion der Feldstärke aufgetragen. Der Verlauf der Kurven ist dem einer Sättigungskurve ähnlich, wie besonders deutlich die an dem Zinneinkristallrohr gewonnenen Werte zeigen, die in vergrößertem Ordinatenmaßstab aufgetragen sind. Dabei genügen anscheinend schon sehr kleine Feldstärken, um beinahe den Sättigungszustand zu erreichen. Dieser ist absolut genommen beim Zinneinkristall schon bei einer sehr kleinen Magnetisierung erreicht.

Vergleicht man die für verschiedene Proben gefundenen Kurven in Abb. 5, so ist diese (paramagnetische) Magnetisierung um so größer, je mehr Störungen in dem Metallgefüge vorhanden sind. Polykristallines reines Zinn hat bereits eine

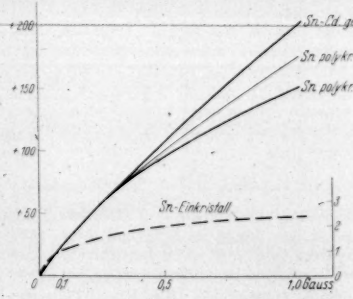


Abb. 5. Ballistischer Ausschlag beim Heizen ohne Feld.

[1]) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 269, 1937.

50mal so große Magnetisierung wie der Einkristall, wenn es getempert ist und eine noch etwas größere Magnetisierung im ungetemperten Zustand. Eine getemperte Zinn-Kadmiumlegierung mit 1 Proz. Kadmium, die noch einen ungeordneten Mischkristall bildet, zeigt die höchste Magnetisierung der untersuchten Proben.

Möglicherweise ist bei den Proben mit der hohen Magnetisierung noch die Bildung mehrfach zusammenhängender Bereiche, die nicht bei derselben Temperatur supraleitend werden, von Einfluß, in denen ein einmal eingeschlossener magnetischer Kraftfluß festgehalten werden kann.

Ob die in der voranstehenden Arbeit des einen von uns mitgeteilten grundlegenden Vorstellungen in allen Einzelheiten mit der Wirklichkeit übereinstimmen, werden weitere Versuche zeigen müssen. Für den Meißner-Ochsenfeld-Effekt wurde bisher stillschweigend bei kleinen Feldern Proportionalität mit der Feldstärke angenommen. Die hier beobachtete Abweichung von der Proportionalität wird gut durch einen Paramagnetismus erklärt, der durch Ausrichtung des magnetischen Moments von Kreisströmen, die selbst supraleitend sind, hervorgerufen wird: Dieser Paramagnetismus wird aber durch die stets damit verbundene diamagnetische Induktion beim Ausrichten dieser Kreisströme während des Überganges vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand überdeckt.

Bei den Messungen der Zahlentafeln I–IV rührt das magnetische Feld, das die magnetische Induktion in dem zu untersuchenden Leiter hervorbringen soll, von einem Strom her, der unabhängig von dem zu untersuchenden Leiter in einem eigenen Kreise fließt. Bei den Messungen der Zahlentafel V dagegen rührt das magnetische Feld von dem Strome her, der in dem zu untersuchenden Leiter (Zinneinkristall) selbst fließt und ebenso wie im Falle der Zahlentafel I (zentraler Strom unabhängig vom Zinneinkristall) ein zirkulares Magnetfeld um die Achse des Zinneinkristalls hervorbringt. Das Gemeinsame in den beiden Versuchsanordnungen ist das zirkulare Magnetfeld in dem Zinneinkristallzylinder. Es ist zweifellos, daß das eigene Magnetfeld im Falle der Zahlentafel V die gleichen Erscheinungen der magnetischen Induktion hervorbringt, wie es für den Fall der Zahlentafel I (fremdes Magnetfeld) zutrifft. In der Tat erfolgt im Falle der Zahlentafel V, wie aus ihrer Spalte 3 zu ersehen ist, eine diamagnetische Induktion beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand, und zwar schätzungsweise in dem gleichen Betrage wie er nach der Zahlentafel I für den Fall eines fremden Magnetfeldes zu erwarten ist. Würde man nicht den Fall der magnetischen Induktion durch ein fremdes magnetisches Feld in einem Zinneinkristall, wie er durch die Zahlentafel I dargestellt ist, kennen, so könnte man die Messungen der Zahlentafel V mit der Annahme erklären, daß beim Übergang von der Normal- zur Supraleitung der elektrische Strom aus dem Volumen des Zinneinkristallzylinders vollständig in dessen äußere Oberfläche übergeht, so daß gemäß der Maxwellschen Theorie infolge der Verschiebung der Stromlinien in die Oberfläche das Magnetfeld aus dem umschlossenen Volumen des Zylinders verschwindet. Ein physikalischer Grund[1]) für die Änderung der Stromverteilung beim Übergang von der Normal- zur Supraleitung wäre allerdings nicht zu ersehen.

Die Versuche, über die hier berichtet wurde, hätten nicht in der kurzen Zeit von 4 Monaten durchgeführt werden können, wenn nicht die Herren Techn. Oberinsp. Giloi und Techn. Sekretär Schulze so tatkräftig und ausdauernd bei der Vorbereitung und Durchführung der Versuche geholfen hätten. Die Vorbereitung und Durchführung der Verflüssigung des Heliums konnten wir ganz Herrn Giloi überlassen.

1) Die Versuche, die Meißner (Physik. Zeitschr. **37**, 449, 1936) zum Beweis der von ihm behaupteten Änderung der Stromverteilung anführt, sind nach meinem Dafürhalten anders, als er es tut, zu deuten. J. Stark.

Berlin-Charlottenburg, 20. Februar 1937.

(Eingegangen 27. Februar 1937.)

Das Dipolmoment von Chlorbenzol und der Lösungsmitteleinfluß, untersucht in 34 verschiedenen Flüssigkeiten.

Von F. Horst Müller[1]).

Im folgenden sollen einige Experimente besprochen werden, die wir im Sommer 1935 in Leipzig durchgeführt haben. Es handelt sich um dielektrische Messungen: um die Bestimmung der Molekularpolarisation von Chlorbenzol in möglichst vielen Lösungsmitteln. Derartige Versuche haben unseres Erachtens deshalb einen gewissen Wert, da sie allgemeinere Einblicke in die Wechselwirkungen, die in einer Flüssigkeit zwischen den Molekülen eine Rolle spielen, gestatten und somit das Problem der Flüssigkeitsstruktur klären helfen.

1) Nach Versuchen, gemeinsam mit Wolfgang Buchheim (Königsberg i. Ostpr.). Vortrag, gehalten zur Gautagung des Mitteldeutschen Gauvereins in Halle, Juni 1936.

Einleitung.

Frühere Versuche zeigten (1), daß die Molekularpolarisation einer gelösten Dipolsubstanz vom Lösungsmittel abhängt, und zwar in einer sehr sonderbaren Art: Sie ist eine einfache Funktion der DK. des Lösungsmittels. Für die Mehrzahl der Substanzen sinkt die Molekularpolarisation mit steigender Lösungsmittel-DK. Versuche anderer Autoren [Jenkins (2), Fairbrother(3)] bestätigten dies[1]). Schließlich führten neue Untersuchungen zu einer Erweiterung der Kenntnisse über den Lösungsmitteleinfluß: Higasi (4) fand in Ätherlösung teils Verkleinerung, teils Vergrößerung der Molekularpolarisation der gelösten Stoffe. Von

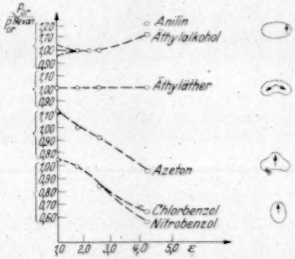
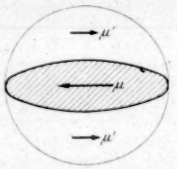


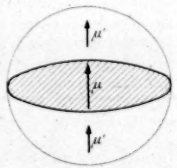
Fig. 1. Darstellung der Polarisationsvariation (Wert in Hexan als Einheit) für verschiedene typische Substanzgruppen, aufgetragen gegen die Lösungsmittel-DK; Werte in Gasform, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Äthyläther.

P. Mortier und mir (5) angestellte Experimente zeigten in Bestätigung jener Versuche folgendes: Die Substanzen verhalten sich verschieden und die Klassifizierung hängt offensichtlich zusammen mit der Lage des Dipols im Molekül. In Fig. 1 sind jeweils bestimmte Substanzen in einer Kurve zusammengefaßt[2]). F. C. Frank (6) gibt in einer neuen Arbeit darüber in Anlehnung an Weigles (7) Rechnung – die übrigens schon Higasi (8) weiter ausbaute – eine recht einleuchtende Deutung. Im Hinblick darauf, daß wir diese für die Diskussion unserer Ergebnisse später benötigen, sei der wesentliche Gedanke kurz skizziert. Frank sagt ebenso wie Higasi folgendes: Der Dipol des gelösten Moleküls induziert im Lösungsmittel Momente, deren Resultante sich je nach der Gestalt des gelösten Moleküls zum ursprünglichen Dipol addiert oder von ihm subtrahiert. Es seien zur Verdeutlichung die beiden Grenzfälle gezeichnet: einmal liege der Dipol parallel zur Moleküllängsachse (etwa wie bei C_6H_5Cl), das andere Mal senkrecht dazu (C_2H_5OH). Die Fig. 2a und b lassen grob die Wirkungen in beiden Fällen erkennen.

Diese kurzen Ausführungen über die bisherigen Kenntnisse vom Lösungsmitteleinfluß auf das Dipolmoment des Gelösten werden für das Verständnis des Folgenden genügen.



a



b

Fig. 2a. Dipol im Molekül in der Längsrichtung, induzierte Dipole kompensieren das Moment teilweise. Polarisationsabnahme in Lösung[1]).

Fig. 2b. Dipol im Molekül senkrecht zur Längsrichtung, induzierte Dipole vermehren das Moment. Polarisationszunahme oder Konstanz in Lösung[1]).
μ' = induzierte Momente.

Außerhalb der durch den Kreis angedeuteten Kugel heben sich die durch μ im Lösungsmittel induzierten Momente auf. Das Lösungsmittel wird dabei als Kontinuum betrachtet.

Problemstellung.

Es interessierte nun nochmals die Frage: Ist wirklich die DK. des Lösungsmittels der maßgebende Parameter für die Molekularpolarisationsvariation oder kommt es auf den chemischen Aufbau des Lösungsmittelmoleküls und auf andere Dinge außerdem an? Um dies wenigstens in einem Falle genauer zu prüfen, haben wir die hier berichteten Polarisationsuntersuchungen an Chlorbenzol in 34 verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen. Chlorbenzol wurde gewählt, da diese Substanz sich einerseits gut messen läßt [für $C_6H_5NO_2$ z. B. stören oft Molekülverbindungsbildungen sowie der starke Konzentrationsgang (1)], anderseits

1) Heute gibt es schon eine Vielzahl weiterer Untersuchungen über den Lösungsmitteleinfluß auf das Dipolmoment.

2) Natürlich finden sich alle Übergänge.

1) Die Schraffierung deutet den Raum an, den das Molekül einnimmt.

einen deutlichen Effekt zeigt. Es ist dabei unwesentlich, daß hier gerade ein Fall von Polarisationsverminderung vorliegt.

Meßtechnisches.

Die Apparatur war dieselbe wie früher und ist schon ausführlich beschrieben worden (1). Nur über den zu diesen Messungen verwendeten Flüssigkeitskondensator seien noch einige Worte gesagt. Er ist dem von Henriquez (9) angegebenen Glaskondensator nachgebildet und hat den aus beistehender Figur ersichtlichen Bau: Sein Hauptvorteil ist neben der raschen und leichten Reinigung und dem schnellen Temperaturausgleich – die geringe Menge benötigter Meßflüssigkeit von max. 3 cm³. Dies gestattete die Untersuchungen seltener und teurer Lösungsmittel. – Es sei hier nur nebenbei erwähnt, daß auf diese Art auch die Bestimmung des Dipolmoments von Substanzen, von denen man nur wenige mg besitzt, möglich wird. – Der Kondensator zeigte eine auf mindestens $^1/_2{}^0/_{00}$ lineare Eichkurve im Bereiche von $\varepsilon = 1{,}8$ bis $\varepsilon = 3{,}0$. Die Füllhöhe des Thermostatenbades und die Art der (natürlich isolierenden) Thermostatenflüssigkeit waren nicht kritisch (wir nahmen Benzol oder Toluol).

Es wurden in jedem Lösungsmittel mehrere Konzentrationen untersucht und der auf unendliche Verdünnung extrapolierte Wert der Molekularpolarisation ermittelt. Zur Auswertung dienten die Formeln (1):

$$P_2 = P_1\left|\frac{M_2}{M_1} + \frac{3\,\frac{\Delta\varepsilon}{f_2}}{\varepsilon^2+\varepsilon-2} - \frac{\frac{\Delta\varrho}{f_2}}{\varrho}\right|$$

$$_{\infty}P_2 = P_1\left|\frac{3\,\frac{\Delta\varepsilon}{f_2}}{\varepsilon^2+\varepsilon-2} - \frac{6n\,\frac{\Delta n}{f_2}}{n^4+n^2-2}\right|$$

oder für polare Lösungsmittel:

$$_{\infty}P_2 = P_1\left|\frac{3\,\frac{\Delta\varepsilon}{f_2}}{\varepsilon^2+\varepsilon-2} - \frac{6n\,\frac{\Delta n}{f_2}}{n^4+n^2-2}\right| + \frac{R_2}{R_1}\,{}_{\infty}P_1,$$

von denen die erste die DK.- und die Dichteänderung mit der Konzentration, die zweite dagegen neben der DK.-Variation nur die des Brechungsindex benötigt[1]). Die erste entspricht dem Hedestrandschen (10), die zweite einem von Henriquez (11) angegebenen Auswertungsverfahren. Beide Methoden gaben befriedigende Übereinstimmung. Nötig war die Kenntnis der Konstanten für die Lösungsmittel. Nur für

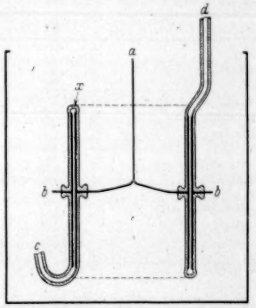


Fig. 3. Querschnitt durch den ringförmig gebauten Flüssigkeitskondensator. *a* und *bb* die beiden zu den innen aufgebrannten Platinbelegen führenden eingeschmolzenen Platindrähte, *c* und *d* Ab- und Zufluß der zu messenden Flüssigkeiten. Das ganze war eingebaut in einen Thermostatentopf mit isolierender Flüssigkeit, der in dem eigentlichen geregelten Wasserthermostaten hing. Für gute Rührung war gesorgt. Korrekturen wegen Randfeldern an den Stellen *x* waren infolge des geringen Abstandes der Belege (0,1 mm) unnötig. Kapazität etwa 60 cm.

Paraffinöl wurde ein besonderes Rechenverfahren angewendet, das die Kenntnis des Molekulargewichts nicht voraussetzt (12).

Die Reinigung der Substanzen war die übliche: Destillation oder Kristallisation nach vorheriger Trocknung. In Tabelle I sind die Momente einiger teils noch nicht gemessener, hier als Lösungsmittel verwendeter Stoffe zusammengestellt, die beiläufig gefunden wurden.

Tabelle I.

Dipolmomente einiger Lösungsmittel.

Substanz	$P_2 - R_2$	μ
Toluol	2,5 cm³	$0{,}3 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.
o-Xylol	5,5	0,5
Styrol	1,5	0,3
Cumol	19,0	0,95
Tetralin	8,0	0,6 (0,5)[1])
r-Pinen	7,0	0,6
l-Pinen	14,0	0,8

Tabelle II gibt alle nötigen Konstanten für die als Lösungsmittel verwendeten Flüssigkeiten.

1) Die Zeichen haben die übliche Bedeutung: P = Polarisation, R = Refraktion, M = Molekulargewicht, ε = DK., n = Brechungsindex, ϱ = Dichte, f_2 = Molenbruch des Gelösten. Die Indizes 1 und 2 bezeichnen Lösungsmittel und Gelöstes. Der Index ∞ bedeutet den Orientierungsanteil der Molekularpolarisation. Δ bedeutet die Änderung der jeweiligen Eigenschaft mit der Konzentration, z. B. $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{Lösung}} - \varepsilon_{\text{Lösungsmittel}}$ usw.

1) M. A. Govinda Rau, S. Satyanarayana Rao, Mem. Ind. Sc. **2**, 232, 1935.

Tabelle IIa.

Daten der Lösungsmittel. $t = 20°$ C.
Dichte ϱ, DK. ε, Polarisation P_1, Refraktion R_1 und Brechungsindexquadrat n^2.
(Bei 20° C für die Na–D-Linie).

Substanz	ϱ	ε	P_1 (cm³)	R_1 (cm³)	$(n^D_{20°C})^2$
Pentan	0,6225	1,835	25,22	25,32	1,839
Isopropyläthan	0,6205	1,843	25,48	25,26	1,833
Hexan	0,6720	1,908	29,40	29,44	1,910
Heptan	0,7123	1,951	33,83	34,04	1,959
Methylzyklohexan	0,7687	2,020	32,38	32,46	2,025
Zyklohexan	0,7787	2,022	27,44	27,75	2,038
Dekalin	0,8823	2,157	43,58	44,04	2,174
trans-Dichloräthylen	1,254	2,103	21,60	20,60	2,089
Paraffinöl	0,8846	2,186	—	—	—
Dioxan	1,030	2,210	24,51	22,59 (R_{at})	—
Tetrachlorkohlenstoff	1,5940	2,236	28,16	26,43	2,132
para-Xylol	0,8610	2,267	36,59	35,90	2,237
Mesitylen	0,8623	2,279	41,03	40,72	2,239
Benzol	0,8788	2,284	26,62	26,16	2,253
Tetrachloräthylen	1,615	2,303	31,5	30,4	2,265
para-Cymol	0,8573	2,320	47,83	45,61	2,221
Toluol[1]	0,8748	2,390	33,33	30,98	2,239
r-Pinen[1]	0,8668	2,421	50,46	43,52	2,151
Styrol[1]	0,9031	2,457	37,66	36,26	2,265
ortho-Xylol[1]	0,8793	2,573	41,50	35,80	2,265
Schwefelkohlenstoff	1,263	2,640	21,30	21,37	2,649
Tetralin[1]	0,9681	2,758	51,0	42,7	2,370
l-Pinen[1]	0,8786	2,762	57,31	43,26	2,162
Cumol[1]	0,9056	3,301	58,10	39,5	2,267
Äthyläther (4)[1]	0,714	4,265	54,5	22,7	1,841

1) Polare Lösungsmittel.

Tabelle IIb.

Daten der Gemische.

Substanzen	f_2 (Molenbruch der 2. Substanz)	ϱ	ε	P (cm³)	$(n^D_{20°})^2$
Pentan-Tetrachlorkohlenstoff	0,5320	1,103	2,028	26,74	1,986
Heptan-Benzol	0,0301	0,7946	2,112	29,35	2,007
Benzol-para-Dichlorbenzol	0,097	0,931	2,302	27,7	2,280
Benzol-Naphthalin	0,0825	0,8974	2,322	28,01	2,298
Hexan-Schwefelkohlenstoff I	0,1441	0,7372	1,969	28,05	1,974
Hexan-Schwefelkohlenstoff II	0,6931	0,9704	2,241	23,93	2,233
Hexan-Schwefelkohlenstoff III	0,7270	0,9948	2,277	23,67	2,282
Hexan-Schwefelkohlenstoff IV	0,9122	1,159	2,496	22,10	2,503
Hexan-Schwefelkohlenstoff V	0,9725	1,227	2,591	21,57	2,600

für 17 unpolare, 8 polare Substanzen und 9 Gemische. Diese Daten seien aufgeführt, da sie für den Vergleich mit Versuchen anderer Autoren von Interesse sein könnten.

Ergebnisse.

Von einer Aufzählung der Daten der einzelnen Chlorbenzollösungen sei abgesehen. In Tabelle III sind deshalb nur die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Molekularpolarisationswerte aufgezeichnet, die Lösungsmittel sind dabei nach steigender DK. geordnet. Die 7 früher erhaltenen Werte (1) wurden zur Vervollständigung einbezogen.

Schließlich sind in Fig. 4 die gesamten Werte in einem Diagramm $P_2 \leftrightarrow \varepsilon$ nochmals dargestellt.

Diskussion.

Zu diesen Ergebnissen sind Bemerkungen in dreierlei Hinsicht zu machen.

Allgemeine Bemerkungen: Läßt man die 2 Meßpunkte für $\varepsilon = 2{,}028$ und $\varepsilon = 2{,}758$

Tabelle III.

Die Werte $_\infty P_2$ für Chlorbenzol in verschiedenen Lösungsmitteln.

$t = 20°$ C.

Lösungsmittel	DK. des Lösungsmittels	$_\infty P_2$ ($\pm$ 1 cm³)
Gas (14)	1,00	88
Pentan	$1{,}83_5$	86,5
Isopropyläthan	$1{,}84_3$	88
Hexan (C_6H_{14})	1,91	86
Heptan	1,95	84
CS_2–C_6H_{14}	1,97	84
Methylzyklohexan	2,02	82
Zyklohexan	$2{,}02_2$	84
Pentan-Tetrachlorkohlenstoff	$2{,}02_8$	69
Heptan-Benzol	2,11	83
Dekalin	$2{,}15_7$	83
trans-Dichloräthylen	$2{,}16_3$	83,5
Paraffinöl	$2{,}18_6$	77
CS_2–C_6H_{14}	$2{,}19_6$	80
Dioxan	2,21	81
Tetrachlorkohlenstoff	$2{,}25_6$	81
para-Xylol	$2{,}26_7$	79
CS_2–C_6H_{14}	$2{,}27_2$	78,5
Mesitylen	$2{,}27_9$	80,5
Benzol	$2{,}28_4$	81
Tetrachloräthylen	2,29	79
Benzol-para-Dichlorbenzol	2,30	80,5
para-Cymol	$2{,}32_0$	81,5
Naphthalin-Benzol	$2{,}32_3$	79,5
Toluol	2,39[1]	79
α-Pinen	2,42[1]	79,5
Styrol	2,45[7][1]	80
CS_2–C_6H_{14}	$2{,}49_6$	76
ortho-Xylol	2,57[1]	77
CS_2–C_6H_{14}	2,59	76
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	$2{,}64_0$	75,5
Tetralin	2,75[8][1]	69,5
l-Pinen	$2{,}76_2$[1]	76,5
Cumol	3,30[1]	71
Äthyläther (4)	4,25[1]	67

[1]) Dipollösungsmittel.

außer acht[1]), so hat man durchaus den Eindruck, daß die DK. tatsächlich der maßgebende Parameter ist. Sogar polare Lösungsmittel fügen sich gut in dieses Schema ein. Allerdings streuen die Molekularpolarisationswerte etwas stärker, als es die mittleren Fehlergrenzen gestatten, und diese Tatsache zeigt, daß noch zusätzliche Einflüsse bestehen. So wird vermutlich an den Molekularpolarisationsvariationen als zweiter, jedoch weniger wirksamer Faktor, die Struktur der Lösungsmittelmoleküle beteiligt sein.

Eine mittlere Kurve wurde in Fig. 4 absichtlich nur angedeutet, um die Beurteilung möglichst wenig zu beeinflussen. Der wahrscheinlichste Funktionsverlauf ist in einem weiteren Bild (Fig. 5) dargestellt. Er hat S-förmige Gestalt, wenn man einerseits den Gaswert, anderer-

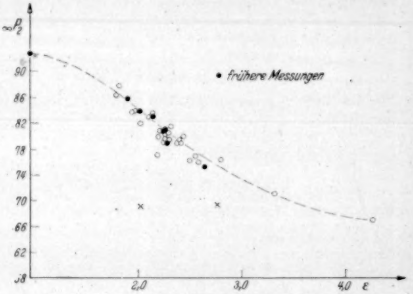


Fig. 4. Die für Chlorbenzol gemessenen Polarisationswerte, aufgetragen gegen die DK. der Lösungsmittel.

seits den Meßpunkt in Äther mit erfassen will, und das ist ja der Fall; denn: den Gaswert müssen wir erfassen, da auf Grund der Kurve eine Rechenregel gefunden werden soll, die aus Lösungsmittelwerten den Gaswert zu extrapolieren gestattet. Äther ist zwar ein polares

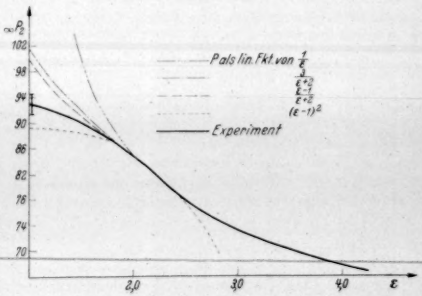


Fig. 5. Mittlere Kurve durch die in Fig. 4 gezeichneten Punkte. Die anderen Kurven sind Andeutungen, in welcher Weise die in der Literatur vorgeschlagenen Formeln auf den Gaswert extrapolieren würden.

Lösungsmittel, doch besteht in diesem Falle, da wir es mit einer reinen, als kaum assoziierend geltenden Substanz zu tun haben, kein Grund zur Fortlassung (auch vgl. man Fig. 7).

In Fig. 5 sind nun neben der experimentellen Kurve noch andere Funktionen eingetragen, Funktionen, die bisher zur Extrapolation vorgeschlagen wurden und deren Gültigkeit jetzt

[1]) Die Weglassung gerade dieser beiden Meßpunkte (in der Figur mit einem Kreuz eingezeichnet) ist begründet, da man annehmen muß, daß in diesen Fällen Aniagerungen, lose Molekülverbindungen stattfinden.

näher besprochen werden soll. Dazu müssen wir zuvor etwas genauer auf die Fehlergrenzen der gemessenen Werte eingehen.

Die Diskussion der Fehlergrenzen ergibt einwandfrei, daß der gemessene Gaswert tatsächlich nicht wesentlich von dem in Hexan ermittelten abweichen kann. Diese Beziehung wurde auch nochmals für die übrigen bekannten Fälle geprüft.

Die Gaswerte sind, falls alle denkbaren Fehler in Rechnung gesetzt werden [vgl. z. B. die Diskussion bei R. Sänger (17)], im Absolutwert höchstens auf 2 Proz. ungenau. Die Fehlergrenzen für die Lösungswerte sind nicht größer als 1 cm^3. Selbst wenn man auch für diese Werte einen Fehler im Absolutbetrage von 2 Proz. zuläßt — und das ist hoch geschätzt —, gelingt noch nicht die Extrapolation nach den in Fig. 5 gestrichelt eingetragenen Funktionen[1]).

Damit sind also Extrapolationen, wie sie aus den Sugden-Diagrammen (13) (P_2 gegen $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ aufgetragen und linear extrapoliert!) folgen, unmöglich. So würde nach Sugden (13) in unserem Falle sich für P_2^{Gas} ein Wert 100 cm^3 ergeben, während man experimentell 94 cm^3 findet (14)[2]). Auch die von Jenkins (15) und in Abänderung dieses von Le Fèvre (16) vorgeschlagene DK.-Funktion (lineare Funktionen von $1/\varepsilon$ bzw. $3/\varepsilon+2$) scheinen für eine Extrapolation nicht geeignet. Ein von Higasi[3]) angegebenes Gesetz:

$$P \sim P_{gas}\left\{1 - 2A\cdot\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} + A^2\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2\right\}$$

gibt keine horizontale Tangente für $\varepsilon = 1$. Es ist im wesentlichen, bis auf die quadratische Korrektur, die Sugdenformel.

So bleibt unseres Erachtens nur übrig, eine Extrapolationsfunktion zu wählen, die eine horizontale Tangente für $\varepsilon = 1$ besitzt, also quadratischen Charakter in $\varepsilon - 1$ für kleine Werte hat. Es sei dahingestellt, ob es gerade die in der früheren Arbeit (18) vorgeschlagene Gleichung

$$_{\infty}P_2^{or} = {}_{gas}P_2^{or}\{1 - \text{const}\,(\varepsilon-1)^2\}$$

sein muß oder besser eine andere, die die genannte Bedingung erfüllt. Immerhin hat sich die eben zitierte Gleichung schon bewährt. [Man vgl. Fig. 4 und 5, ferner C. P. Smyth und Mc. Alpine (19).]

Man kann daran denken, diese Frage durch Messungen für DK.-Werte zwischen 1 und 1,7 experimentell zu klären. Eine Überbrückung dieses DK.-Gebietes ist leider schwer zu verwirklichen. Man könnte sie etwa so erreichen, daß man der Dipolsubstanz mehr und mehr dipollose Substanz in Gasform unter höherem Drucke zugibt (Einpressen von Helium, Pentan oder Propan oberhalb des kritischen Druckes in das Dipolgas!). Man muß sich dann aber noch dagegen sichern, daß nicht durch ungleichmäßige Verteilung der zugesetzten polarisierbaren Materie im inhomogenen Felde der Dipole andere, dem allgemeinen und gesuchten Einflusse einer gleichmäßigen Lösungsmittelumgebung nicht entsprechende Wirkungen eintreten. Daß ähnliche Dinge vorkommen können, zeigt die Diskussion der Ergebnisse an C_6H_{14}–CS_2-Gemischen (siehe weiter unten)[1]).

Die von F. C. Frank (22) gegebene, oben erläuterte Deutung des Lösungsmitteleinflusses enthält eine zwanglose Erklärung dafür, daß die Gaswerte nicht wesentlich höher als die Lösungsmittelwerte liegen. Sie gründet sich im wesentlichen darauf, daß der Dipol des gelösten Moleküls ja selbst in einen Molekülrumpf mit einer (optischen) Polarisierbarkeit von etwa der des Hexans eingebaut ist. Es soll diese Vorstellung hier nicht eingehender diskutiert werden. Dagegen möchten wir als Abschluß unserer ersten Bemerkung noch zwei Kurven zeigen, die vielleicht eine weitere Beziehung zum gesamten Fragenkomplex des Lösungsmitteleinflusses andeuten können. Die nähere Ausführung sei späterer Zeit vorbehalten.

Es mag dem Kurvenverlauf von Fig. 4 und 5 derjenige des Reduktionsfaktors, wie er in der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung (23) in Flüssigkeiten auftritt, gegenübergestellt werden (Fig. 6). Bekanntlich konnte P. Debye die Änderung einer Reihe von Eigenschaften in Flüssigkeiten durch die Annahme erklären, daß die Moleküle einen Teil ihrer freien Drehbarkeit einbüßen, indem sie durch innere Felder quasielastisch an gewisse, zeitlich langsam veränderliche Raumrichtungen gekoppelt sind.

1) Es ist ja eben die große Schwierigkeit, daß zur Entscheidung dieser Frage absolute Meßwerte notwendig sind, während zum Vergleich der Lösungsmittel untereinander Relativmessungen genügen. Für eine genaue Bestimmung des Verlaufs der DK.-Funktion ist es allerdings auch wichtig, Relativfehler, wie sie z. B. durch Krümmung der Eichkurve des Meßgefäßes erzeugt werden, zu vermeiden [vgl. F. H. Müller (18)]. Neuere Versuche von Davies (20) mit andersartiger Meßmethode als der hier verwendeten lieferten vollkommene Übereinstimmung mit Messungen an der hier verwendeten Apparatur, was als Kontrolle dafür gelten mag, daß solche Relativfehler hier nicht in Betracht kommen.

2) Eine Untersuchung von H. O. Jenkins und L. E. Sutton (J. Chem. Soc., S. 609, 1935) zeigt genau dasselbe.

3) Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res 28, 284, 1936.

1) Eine neuere Kubosche Arbeit (21) kommt hier nicht in Betracht; denn sie diskutiert die Effekte, die bei einer Konzentrationserhöhung der polaren Substanz, d. h. Zunahme der Dipolzahl pro cm^3 durch Druck, zustande kommen, während diese bei obigen Versuchen konstant gehalten werden muß.

Es zeigt sich, daß man den idealen Wert ${}_{Gas}P_2^{or}$ mit einem Faktor $R(y)$ multiplizieren muß, um den wahren Wert P_2^{or} zu erhalten. Fig. 6 zeigt $R(y)$ als Funktion von $y = E/kT$, wobei E die Rotationskopplungsenergie bedeutet. (Es ist die Energie E nötig, um das Molekül plötzlich um 90° zu drehen.)

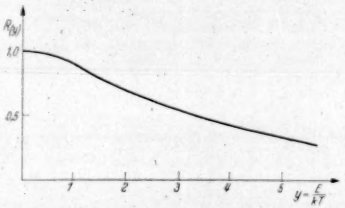


Fig. 6. Reduktionsfaktor nach P. Debye, aufgetragen gegen die Größe $y = \frac{1}{kT} \times$ Rotationskopplungsenergie.

Die Ähnlichkeit der Kurven in den Fig. 4, 5 und 6 legt nahe, nach einem einfachen Zusammenhange zwischen der DK. ε des Lösungsmittels, d. h. der dielektrischen Umgebung eines einzelnen Dipols und der Debyeschen Rotationskopplung zu suchen. So könnte man etwa Proportionalität zwischen $\varepsilon - 1$ und E annehmen. Dann wäre die erstaunliche Ähnlichkeit der Kurvencharaktere [horizontale Tangenten für $E = 0$ ($\varepsilon = 1$) und $E = \infty$ ($\varepsilon = \infty$) und Wendepunkt!] verständlich[1]).

Der eben ausgesprochene sonderbare Tatbestand läßt sich durch eine letzte Kurve (Fig. 7), die ein sehr großes experimentelles Material enthält und einen wesentlich größeren Bereich von ε umfaßt, noch mehr herausstellen. Beispielsweise sind in dieser Kurve auch Molekularpolarisationsmessungen in Dipolflüssigkeiten, wie Anilin usw., eingefügt. Dabei wurden diesmal Daten für Nitrobenzol als gelöste Komponente verwendet. Ferner wurden die aus der gewöhnlichen Mischungsformel $P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2$ errechneten P_2-Werte als Funktion der DK. ε_{12} der Lösungen eingetragen (Konzentrationsabhängigkeit!). Wiederum ist insgesamt der Kurvencharakter der Fig. 4, 5 und 6 vorhanden.

Es existiert also für die Molekularpolarisationsvariation wahrscheinlich ein Mechanismus, der im wesentlichen nur durch die Größe $\varepsilon - 1$ der dielektrischen Umgebung der Dipole bedingt wird. Es ist dabei gleichgültig, ob ε groß ist, weil gerade ein dipolfreies Lösungsmittel hoher DK. Verwendung findet, oder deshalb, weil eine polare Lösung höherer Konzentrationen in Betracht kommt[1]). Quantitative Folgerungen sollen später gezogen werden.

Spezielle Bemerkung: In Fig. 8 ist zum Behufe einer speziellen Diskussion der Mittelteil von Fig. 4 in größerem Maßstabe herausgezeichnet. Es wurde schon erwähnt, daß die Schwankungen der P_2-Werte größer als die wahrscheinlichen Meßfehler sind. So sind also weitere Wechselwirkungen zu vermuten. Nur eine besonders auffällige Tatsache sei hier herausgegriffen: Die Reihe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bedingt mit wachsender Kettenlänge einen rascheren Molekularpolarisations-

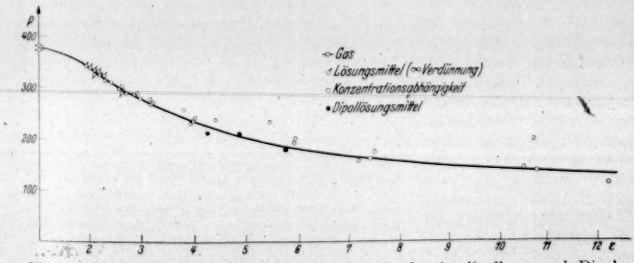


Fig. 7. Polarisationswerte für Nitrobenzol, gefunden in dipollosen und Dipollösungsmitteln (Äther, Chloroform, Chlorbenzol, Anilin), und die Polarisationswerte für verschiedene Konzentrationen (Lösungen in Benzol, Hexan, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff), jeweils aufgetragen gegen die DK des Lösungsmittels oder der Lösung. Material aus der Literatur zusammengestellt.

[1]) Es ließ sich zeigen, daß Ergebnisse der Lösungsmittelvariation für verschiedene Temperaturen darstellbar sind in einer Kurve $P \cdot T$ gegen ε (T = absolute Temperatur) vom gleichen Charakter wie bisher beschrieben (F. H. Müller, Physik. Zeitschr. **35**, 346, 1934). Man wird damit eine Kurve $R(y) \cdot T$ gegen E vergleichen, und E sollte keine Temperaturfunktion mehr sein. Tatsächlich haben weitere Untersuchungen diese Voraussetzung bestätigt (erscheinen demnächst in dieser Zeitschr.!).

[1]) Wir halten es dabei durchaus für möglich, daß auch für Substanzen mit Polarisationsanstieg (Alkohole usw.) die entsprechenden Überlegungen angestellt werden können. — Ein gewisser feiner Unterschied besteht allerdings doch, man vergleiche den Schluß der Arbeit und Fig. 12.

abfall (eingezeichnete Gerade g), als der DK. entspricht. Man könnte vermuten, daß es sich hierbei um ein Raumerfüllungsproblem handelt.

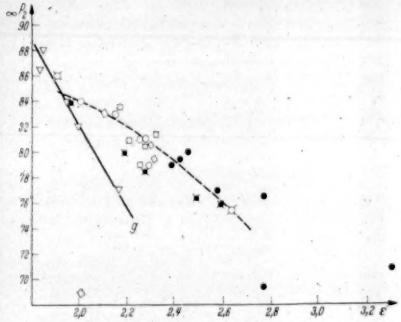


Fig. 8. Für Chlorbenzol erhaltene Polarisationswerte gegen DK. des Lösungsmittels, Mittelteil von Fig. 4 vergrößert herausgezeichnet.
○ = frühere Messungen. ◇ = Mischungen.
■ = CS_2-C_6H_{14}-Mischungen. ● = Dipollösungsmittel. ▽ = gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die längeren Paraffinketten (Fig. 9a) führen, anders als die kurzen Pentanketten (Fig. 9b), in ihrer mittleren Verteilung zu einer Lagerung, wie sie in beistehender Skizze roh angedeutet ist. So etwas wäre aber in seiner Wirkung gleichbedeutend mit einer längeren Molekülgestalt und damit mit einer zusätzlichen Verminderung des gemessenen Moments im Sinne von Fig. 2a.

Bemerkung über Mischungen: Schließlich seien noch ein paar Worte über Mischungen als Lösungsmittel gesagt:

Da gibt es erstens solche, deren Verhalten nichts Auffälliges zeigt. Sie ergeben die der Mischungs-DK. zugehörigen Molekularpolarisationswerte (Heptan-Benzol, Benzol-Naphthalin). Insbesondere ist hervorzuheben, daß auch das große Quadrupolmoment vom p-Dichlorbenzol in dem gerade untersuchten Falle nichts Besonderes bewirkt (Benzol-*p*-Dichlorbenzol). Dies steht in Widerspruch zu einer von Fuchs und Donle (24) geäußerten Meinung über die Lösungsmittelabhängigkeit. Die genannten Autoren wollten die Lösungsmittelabhängigkeit der Polarisation teils auf Quadrupolwechselwirkung zurückführen.

Der besonders stark abfallende Wert für $\varepsilon = 2{,}028$ wurde in einer Pentan-Tetrachlorkohlenstoff-Mischung gefunden. Höchstwahrscheinlich hat man es hier mit der Bildung einer sehr losen Molekülverbindung zu tun, die zwar schon elektrisch nachweisbar ist, deren Stabilität jedoch nicht für chemische Präparierung ausreicht. Man kann so etwas öfters feststellen: andere Fälle sind Azeton-Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol-Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol-

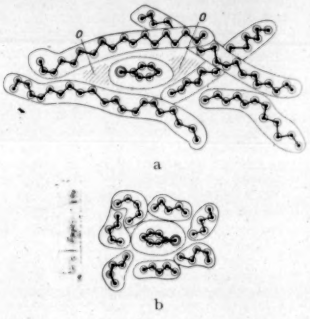


Fig. 9a und b. Skizze, die die Lagerung der Moleküle in der Lösung andeuten soll: Man sieht in der Mitte jeweils das Chlorbenzolmolekül. Die langen Paraffinketten (a) können sich nicht so gut um das Chlorbenzol herumschmiegen wie die Pentanmoleküle (b). Infolgedessen entstehen im Falle (a) die Räume ○○, die so wirken, als ob das gelöste Molekül etwas gestrecktere Gestalt hätte (also zusätzliche Polarisationsverminderung).

Benzol, Nitrobenzol-Dekalin usw. Briegleb (25) hat ein sehr schönes Beispiel im System Naphthalin-Nitrobenzol aus führlich untersucht (es ist dies ein auch chemisch und durch die begleitende Farb-

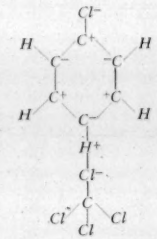


Fig. 10. Eine denkbare Zusammenlagerung (unter Berücksichtigung der Induktion im Benzolring. Vgl. K. L. Wolf und O. Fuchs: Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys. Bd. 6, Abschnitt 1, B, S. 380. Eine genaue Festlegung des Anlagerungstypus würde jedoch sehr eingehende Versuche erfordern).

änderung bekannter Fall). Während nun obige Beispiele sich stets auf Lösungen eines Dipolmoleküls in einem einheitlichen Lösungsmittel bezogen, ist an dem hier festgestellten Verhalten auffällig, daß Anlagerungseffekte erst im Lösungsmittelgemisch: Pentan-Tetrachlorkohlenstoff deutlich werden, wohingegen sowohl in reinem Pentan

als auch in reinem Tetrachlorkohlenstoff der normale, der DK.-Kurve entsprechende Wert auftritt. Wir vermuteten deshalb, daß oft eine Anlagerung erst dann dielektrisch wirksam wird, wenn sie einseitig stattfinden kann (vgl. vorstehende Skizze!). Ein Versuch mit Nitrobenzol in Benzol-Naphthalingemisch scheint diese Annahme zu stützen. Es wurde der schon am reinen Nitrobenzol-Naphthalingemisch von Briegleb beobachtete Zusammenlagerungseffekt (26) noch gewaltig verstärkt festgestellt (Tabelle IV).

Tabelle IV.
Das Dipolmoment von Nitrobenzol.

	Benzol 2,284	Benzol-Naphtalin 2,322	Naphtalin 2,537 (bei 85°)	Schwefelkohlenstoff 2,640
$\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	3,94	3,25	3,73	3,73

Diese Ergebnisse betonen nochmals die von Briegleb geäußerte Meinung, daß solche einfache dielektrische Messungen an mehrkomponentigen Mischungen, systematisch durchgeführt, im Zusammenhang mit anderen physikalischen Daten sehr schöne Einblicke in spezielle Fälle von zwischenmolekularen Wechselwirkungen geben können. Er hat über solche Wechselwirkungen, zusammen mit anderen Mitarbeitern in den letzten Jahren eine Reihe interessanter Arbeiten veröffentlicht. Ferner sei hier auch auf einige neuere Arbeiten von Le Févre (27), Earp and Glasstone (28) über solche Dinge hingewiesen.

Als letztes sei schließlich noch eine Erscheinung besprochen, die aus einer Reihenuntersuchung an Hexan-Schwefelkohlenstoff-Mischungen folgt und von allgemeinerem Interesse sein kann, und zwar deshalb, weil sich vermutlich in diesem Falle die Wirkung der Feldinhomogenität eines molekularen Dipols besonders deutlich zeigt. Die gewonnenen P_2-Werte in diesen Gemischen verschiedener Zusammensetzung liegen im DK.-Diagramm (Fig. 11) auf einer nach oben konkaven Kurve. (Zur Kontrolle, daß nicht irgendwelche systematischen Meßfehler – etwa Konzentrationsänderungen der Lösungen beim Einsaugen in den Glaskondensator – diese Lage vortäuschten, wurden mit dem bewährten großen Metallkondensator (29) weitere Lösungen gemessen, die genau in gleicher Linie ausfielen). Eine spezifische Anlagerung im Sinne einer Molekülverbindung wie im Falle Pentan-CCl_4 liegt hier kaum vor. (Es gibt keine P_2-Werte, die kleiner als das P_2 aus der CS_2-Lösung sind.) Wir möchten diese Ergebnisse so deuten, daß die leichter polarisierbaren CS_2-Moleküle der Mischung infolge des Dipolfeldes mehr um das Dipolmolekül konzentriert werden, so daß die für eine Polarisationsverminderung verantwortliche DK. der Umgebung, die „effektive" DK., größer als die Mischungs-DK. ist. Die Polarisierbarkeit der Volumeneinheit Hexan ist $\frac{\alpha}{v} = 0{,}056$ gegenüber der für CS_2: $\frac{\alpha}{v} = 0{,}085$

Somit werden die CS_2-Moleküle stärker in das inhomogene Feld der CS_2-Moleküle hineingezogen.

Eine gewisse Analogie zu dieser Erscheinung bietet eine nähere Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation im Verhältnis zur Lösungsmittelabhängigkeit. Zu diesem Zwecke sei, ähnlich wie früher aus der groben Kurve in Fig. 4 die Mitte vergrößert herausgezeichnet diskutiert wurde, hier ein Ausschnitt der Kurve (Fig. 7) in vergrößertem Maßstabe betrachtet: Fig. 12 stellt das, was wir dabei zeigen wollen, für Nitrobenzol dar: Die „Konzentrations"-Kurve ist auch, genau wie die Kurve Fig. 11, nach oben konkav. Ob die Deutung analog zu der für die Hexan-CS_2-Mischungen angegebenen ist (Wirkung des inhomogenen Dipolfeldes!), sei an anderer Stelle besprochen (erscheint demnächst.)

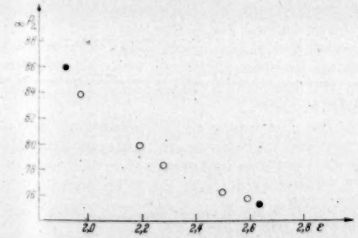


Fig. 11. Die für Chlorbenzol in Hexan-Schwefelkohlenstoff-Gemischen gemessenen Polarisationswerte, aufgetragen gegen die DK. der Mischung. Die vollen Punkte sind die Werte in reinem Hexan und Schwefelkohlenstoff.

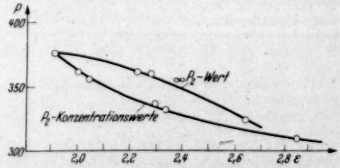


Fig. 12. Molekularpolarisation von Nitrobenzol: obere Kurve = Molekularpolarisation als Funktion der Lösungsmittel-DK., untere Kurve = aus der Mischungsformel errechnete Polarisationen als Funktion der DK. der Lösung. (Mittelstück aus Kurve 7, vergrößert herausgezeichnet.)

Schluß.

Mögen die hier diskutierten Versuche zeigen, wie in Flüssigkeiten, wo die verschiedensten Wirkungen von Kräften etwa gleicher Größenordnung sich überlagern und eine Trennung der Effekte zunächst hoffnungslos scheint, bei ausreichendem Material sich doch gewisse Regelmäßigkeiten (z. B. der DK.-Effekt) isolieren lassen. Und vielleicht läßt sich auf diese Art im Debyeschen Bild der Rotationskopplung ein verhältnismäßig allgemeiner Zusammenhang der Energie E mit der DK. der Flüssigkeit finden. Die Resteffekte (Abweichung vom DK.-Effekt) können unter Umständen noch zu Vermutungen über speziellere Wechselwirkung führen.

Diese Arbeit entstand im Jahre 1935 im Leipziger Physikalischen Institut. Wir danken Herrn Prof Dr. Dr. h. c. P. Debye herzlichst für Diskussionen.

Literaturverzeichnis.

1) F. H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933; **33**, 731, 1932.
2) O. Jenkins, Journ. Chem. Soc., S. 481, 1934.
3) F. Fairbrother, Journ. Chem. Soc., S. 1846, 1934.
4) K. Higasi, Bull. I. P. C. R. **12**, 22, 1933; Sc. Pap. I. P. C. R. **24**, 57, 1934.
5) F. H. Müller und P. Mortier, Physik. Zeitschrift **36**, 371, 1935.
6) F. C. Frank, Proc. Roy. Soc. (A), S. 171, 1935.
7) J. Weigle, Helv. Phys. Acta **6**, 68, 1933.
8) K. Higasi, Sc. Pap. I. P. C. R. **28**, 284, 1936.
9) P. C. Henriquez, Physika **1**, 41, 1933.
10) G. Hedestrand, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 428, 1929.
11) Henriquez, l. c.
12) P. Debye, Polare Molekeln, S. 46. — H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 692, 1933.
13) S. Sugden, Nature **133**, 415, 1934.
14) McAlpine und C. P. Smyth, Journ. Chem. Phys. **3**, 55, 1935. — L. G. Groves und S. Sugden, Journ. Chem. Soc., S. 1094, 1934.
15) O. Jenkins, Nature **133**, 106, 1934.
16) C. G. Le Févre und R. W. Le Févre, Journ. Chem. Soc., S. 1748, 1935.
17) R. Sänger, Helv. Phys. Acta **8**, 161, 1930.
18) F. H. Müller, l. c.
19) C. P. Smyth und McAlpine, l. c.
20) R. M. Davies, Phil. Mag. **138**, 1, 1936.
21) M. Kubo, Sc. Pap. I. P. C. R. **27**, 295, 1935.
22) F. C. Frank, l. c., S. 185.
23) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100 u. 193, 1935.
24) O. Fuchs und H. Donle, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22**, 1, 1933.
25) G. Briegleb und J. Kambeitz, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25**, 251, 1934.
26) Vgl. z. B. G. Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **31**, 58, 1936.
27) C. Le Févre und R. W. Le Févre, Journ. Chem. Soc., S. 487, 1936. — R. W. Le Fevre und P. Russel, Journ. Chem. Soc., S. 491, 1936.
28) D. P. Earp und S. Glasstone, Journ. Chem. Soc., S. 1709, 1935.
29) H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933.

Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen 13. Januar 1937.)

Über eine Volumgleichrichterwirkung in belichteten Kupferoxydulkristallen[1]).

Von Gerhart Groetzinger und Josef Lichtschein.

An natürlichen Kupferoxydulkristallen, an denen bekanntlich der Kristallphotoeffekt (Dembereffekt) auftritt, wurde festgestellt, daß durch das Licht eine elektrische Gleichrichterwirkung hervorgerufen wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß diese Erscheinung nicht durch Vorgänge an den Elektroden bedingt ist, sondern ebenso wie der Dembereffekt ein Volumeffekt ist. Wurde die Lichtrichtung oder die spektrale Zusammensetzung des Lichtes derart geändert, daß der Kristallphotoeffekt sein Zeichen umkehrte, so änderte auch die Gleichrichtung ihr Vorzeichen. Bei künstlichem Kupferoxydul, das den Dembereffekt nicht zeigt, konnte auch keine durch das Licht hervorgerufene Gleichrichterwirkung nachgewiesen werden.

I. Einleitung.

1. Bekanntlich zeigen verschiedene Isolatoren und Halbleiter bei Absorption von Licht eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (innerer photoelektrischer Effekt). In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob sich eine Ungleichförmigkeit des pro Volumeinheit absorbierten Lichtes auf den Leitungsvorgang besonders auswirkt, und zwar, ob der infolge einer äußeren Spannung fließende Strom in einer vorgegebenen Richtung größer ist als in der entgegengesetzten, d. h. eine Gleichrichterwirkung auftritt. Dies ist selbstverständlich in einem isotropen Körper nur dann zu erwarten, wenn ein Absorptionsgefälle des Lichtes in der Stromrichtung vorliegt.

Wie bekannt, führt ein derartiges Gefälle bei gewissen Kristallen (z. B. Kupferoxydulkristallen) zur Ausbildung einer selbständigen EMK (Kristallphotoeffekt, Dembereffekt)[2]). Ihre Richtung hängt, abgesehen von der Richtung des Absorptionsgefälles, von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes ab: Bei Belichtung mit weißem Licht hat die der Lichtquelle zugewandte Seite des Kristalles ein positiveres Potential; bei geeigneter anderer Zusammensetzung des Lichtes tritt auch eine Kristallphotospannung entgegengesetzter Richtung auf[3]). An künstlichem Kupferoxydul konnte der Dembereffekt nicht festgestellt werden[4]).

2. Zur Erklärung des Kristallphotoeffektes wurden von verschiedenen Autoren Theorien über die Vorgänge im Inneren des durchleuchteten Kristalles aufgestellt. Diese Theorien mögen

1) Vgl. G. Groetzinger und J. Lichtschein, Nature **138**, 163, 1936.
2) H. Dember, Physik. Zeitschr. **32**, 554, 1931 und **33**, 207, 1932.
3) G. Barth und H. Dember, Physik. Zeitschr. **34**, 284, 1933.
4) G. Mönch und R. Stühler, Zeitschr. f. Phys. **91**, 253, 1934.

hier kurz angeführt werden, da sie gegebenenfalls auch dem Auftreten einer Volumgleichrichtung durch das Licht gerecht werden müßten.

H. Dember[1]) sieht in dem Konzentrationsgefälle der durch das Licht ausgelösten Elektronen die Ursache des Kristallphotoeffektes, wobei er überdies der Richtung des Lichtes eine entscheidende Rolle beimißt. J. Frenkel[2]) betrachtet die Vorgänge im Inneren des belichteten Kristalles einfach als Diffusion von Elektronen und positiven Löchern. Durch Annahme einer gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen und positiven Löchern im Sinne Frenkels Theorie erklärt G. Mönch[3]) das Ausbleiben des Kristallphotoeffektes an künstlichem Kupferoxydul. H. Teichmann[4]) versuchte den Kristallphotoeffekt durch die Annahme zu erklären, daß mehr oder minder belichtete Teile des Kristalles bezüglich der Lage der erlaubten Elektronenzustände im Sinne des quantenmechanischen Halbleitermodelles A. H. Wilsons verschieden sind. Nach den gegenwärtigen Ansichten wird durch das Licht lediglich eine Änderung der Verteilung der Elektronen innerhalb der erlaubten Energiebänder im Halbleiter bewirkt, wobei deren Lage nicht geändert wird. Die Größe des Kristallphotoeffektes hängt nach H. Fröhlich[5]) sowie L. Landau und E. Lifshitz[6]) in bestimmter Weise mit der Verschiedenheit der Verteilungsfunktion der Elektronen in verschieden belichteten Teilen des Kristalles zusammen.

Im Gegensatz zu den vorstehend angeführten Anschauungen vertritt R. Deaglio[7]) die Ansicht, daß der Kristallphotoeffekt durch elektrolytische Vorgänge im Kristall zustande kommt. Die starken Ermüdungserscheinungen des Effektes bei übermäßig langer Lichteinwirkung bilden eine wesentliche Stütze seiner Theorie, konnten aber von verschiedenen Autoren mit Erwärmung erklärt werden[8]).

3. Da bisher eine Gleichrichterwirkung nur an der Trennfläche verschiedener Materialien beobachtet wurde, so beziehen sich die aufgestellten Theorien der Gleichrichtung nur auf diesen Fall[1]). Im Sinne der [illegible]ntentheorie sieht L. Nordheim[2]) als notwendige Bedingung für das Zustandekommen einer Gleichrichtung an der Berührungsstelle zweier Substanzen die verschiedene Lage der Energiebänder in den beiden Substanzen bezüglich der Fermischen Grenzenergien an.

4. Sollte durch das Licht tatsächlich eine Volumgleichrichtung hervorgerufen werden können, so wäre es von großem Interesse, nachzuweisen, inwieweit für sie und das Auftreten des Kristallphotoeffektes (abgesehen von dem notwendigen Gefälle des pro Volumeinheit absorbierten Lichtes) die gleichen Bedingungen notwendig sind. Der Nachweis einer infolge des Lichtes auftretenden Volumgleichrichtung sowie das Aufzeigen gewisser Zusammenhänge dieser Erscheinung mit dem Kristallphotoeffekt könnte für den weiteren Ausbau des Modells des belichteten Halbleiters von Nutzen sein.

II. Meßmethode und Meßanordnung.

5. Um das Ziel der Arbeit, nämlich den Nachweis einer durch das Licht hervorgerufenen Volumgleichrichtung im Kristall, zu erreichen, mußte eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch Vorgänge an den Elektroden hintangehalten werden. Es mögen zwei Fälle unterschieden werden, und zwar:

1. daß die Berührungsstellen (Kontakte) nicht sperrschichtfrei sind, d. h. gleichrichten, und
2. daß sie sperrschichtfrei sind.

6. ad 1. Existiert zwischen den Elektroden und dem Kristall eine Sperrschichte, so wird zwar an jeder Berührungsstelle eine Ventilwirkung auftreten, die Anordnung Elektrode—Kristall—Elektrode jedoch unter Umständen keine, jedenfalls aber eine geringere Gleichrichterwirkung zeigen als jeder der Kontakte allein. Wenn die Ventilwirkung an den Elektroden durch das Licht nicht geändert wird, wäre dennoch die Messung einer durch das Licht entstehenden Volumgleichrichtung in einfacher Weise möglich: Man könnte diesfalls die etwa vorhandene Dunkelgleichrichtung in Abzug bringen. Nun geht aber aus Versuchen von O. Auwers und H. Kerschbaum[3]) hervor, daß sich die Ventilwirkung einer Sperrschichte durch Belichtung ändert.

Die Ventilwirkung (Gleichrichtung) eines Kontaktes wirkt sich nun überhaupt nicht aus,

1) H. Dember, l. c.
2) J. Frenkel, Nature **132**, 312, 1933 und Sow. Phys. **8**, 185, 1935.
3) G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **91**, 264, 1934.
4) H. Teichmann, Zeitschr. f. Phys. **78**, 21, 1932.
5) H. Fröhlich, Sow. Phys. **8**, 501, 1935.
6) L. Landau und E. Lifshitz, Sow. Phys. **9**, 477, 1936.
7) R. Deaglio, Zeitschr. f. Phys. **83**, 179, 1933 und Physik. Zeitschr. **36**, 144, 1935.
8) G. Mönch und R. Stühler, Zeitschr. f. Phys. **85**, 131, 1933 und H. Teichmann, Zeitschr. f. Phys. **87**, 264, 1934.

1) Vgl. z. B. W. Schottky, Zeitschr. f. Phys. **14**, 87, 1923, ferner L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **75**, 434, 1932, wo sich weitere Literaturangaben finden.
2) L. Nordheim, l. c.
3) O. Auwers und H. Kerschbaum, Ann. d Phys. **7**, 129, 1930.

wenn durch ihn kein Strom fließt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde eine Anordnung entwickelt, bei der die den Wechselstrom zuführenden Elektroden (im folgenden kurz mit *a* bezeichnet) von den Elektroden zur Feststellung einer infolge der Volumgleichrichtung im Kristall auftretenden Gleichspannung (im folgenden mit *b* bezeichnet) getrennt waren, wobei Sorge getragen wurde, daß durch die letztgenannten Elektroden kein Strom fließt. Die Elektroden *a* wurden über je einen Kondensator mit der Wechselspannungsquelle verbunden. Tritt nun durch das Licht an einer dieser Elektroden eine Veränderung der Ventilwirkung ein, so ist dies für die Gleichspannung zwischen den Elektroden *b* ohne Belang, da die vorgeschalteten Kondensatoren das Fließen eines Gleichstromes durch den Kristall und damit das Auftreten einer Gleichspannung im Kristall infolge des Spannungsabfalles verhindern. Bezüglich der Messung der Spannung zwischen den Kontakten *b* ist zu fordern, daß das Meßgerät nicht nur die auftretende Gleichspannung statisch zu messen gestattet, sondern auch einen großen Wechselstromwiderstand besitzt.

7. ad 2. Die Verwendung sperrschichtfreier Kontakte, die also keine Ventilwirkung aufweisen, macht die Verwendung von vier Elektroden überflüssig und gestattet daher eine einfachere Anordnung. Jedoch ist in diesem Fall noch der Nachweis notwendig, daß an den vorliegenden Kontakten keine Ventilwirkung auftritt. Dieser Nachweis kann derart erbracht werden, daß man z. B. an der dem Licht zugewendeten (Vorder-) Seite des Kristalles zwei nebeneinanderliegende Elektroden vorsieht, während an der Rückseite sich nur eine Elektrode befindet. Die Anordnung zur Spannungsmessung ist an eine der vorderen Elektroden und an die hintere Elektrode angeschlossen, während der Wechselstrom über Kondensatoren der hinteren und abwechselnd einer der vorderen Elektroden zugeführt wird. Bleibt der gemessene Wert einer Gleichspannung bei Vornahme dieser Änderung der Zuführungen ungeändert, so ist dies ein Beweis, daß diese Spannung nicht durch eine Gleichrichterwirkung des Kontaktes hervorgerufen wird. Bei Vorhandensein einer solchen Gleichrichterwirkung würde in einem Fall die durch das Durchfließen des Wechselstromes am Kontakt auftretende Gleichspannung mitgemessen werden.

Ist der Nachweis, daß die verwendeten Kontakte sperrschichtfrei sind, erbracht, so kann mit zwei Kontakten das Auslangen gefunden werden, wobei die Zuführung des Wechselstromes und die Messung der Gleichspannung mit Hilfe derselben Elektroden erfolgt. Die Anordnung zur Messung der Gleichspannung braucht in diesem Falle keinen großen Wechselstromwiderstand aufzuweisen, da sie lediglich eine zusätzliche Belastung der Wechselstromquelle darstellt. Wegen des großen inneren Widerstandes des Kristalles wird jedoch die Gleichspannung zweckmäßig statisch gemessen.

8. Bei den oben angeführten Anordnungen wird das Fließen eines Gleichstromes verhindert, so daß also die infolge der Gleichrichtung auftretende Leerlaufgleichspannung gemessen wird. Die Verwendung sperrschichtfreier Elektroden gestattet jedoch, direkt den infolge der Gleichrichtung fließenden Strom zu messen, zu welchem Zweck die Wechselspannungsquelle (Transformator), der Kristall und ein Drehspulenspiegelgalvanometer[1]) einfach in Serie geschaltet werden. Da der Widerstand des Kristalles sehr groß gegenüber dem Gleichstromwiderstand der übrigen Teile des Kreises ist, entspricht der gemessene Strom dem Kurzschlußstrom.

9. Der Wechselstrom wurde dem Netz von 110 Volt und 50 Perioden entnommen und einem Transformator zugeführt, wobei die Regulierung der Spannung mit Hilfe eines Potentiometers auf der Primärseite des Transformators erfolgte. Die Ausgangsspannung wurde mit einem Trockengleichrichter-Voltmeter gemessen. Die Ausgangsklemmen des Transformators waren entweder über die erwähnten Kondensatoren einer Kapazität von $4\,\mu F$ mit den entsprechenden Elektroden am Kristall (Fig. 1) oder bei der Messung des

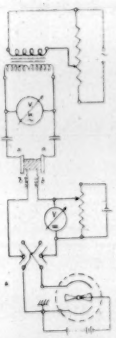


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Volumgleichrichtung eines Kristalles, wobei die Kontakte Sperrschichten aufweisen. (Bei Verwendung sperrschichtfreier Kontakte ist lediglich die Anordnung der Elektroden abgeändert.)

1) Die Stromempfindlichkeit des Instrumentes betrug in Verbindung mit der verwendeten Ablesevorrichtung $1{,}48 \cdot 10^{-9}$ A pro mm der Skala.

gleichgerichteten Stromes direkt mit einer Elektrode am Kristall und mit dem Spiegelgalvanometer verbunden.

Da der Kristallwiderstand groß gegen die Wechselstromwiderstände der Kondensatoren war, zeigte das Wechselspannungsinstrument die am Kristall liegende Spannung an.

Für die statische Messung der Gleichspannung wurde eine Kompensationseinrichtung, bestehend aus einem Zweivoltakkumulator und einem Potentiometer, verwendet. Die Kompensationsspannung wurde wahlweise mit zwei Drehspulvoltmetern mit 60 mV bzw. 2,5 V Endausschlag gemessen.

Als Nullinstrument zum Einstellen der Kompensationsspannung diente ein Dolezalek-Quadrantenelektrometer[1]). Die geringfügige Kapazität des Instrumentes gewährleistete einen erheblichen Wechselstromwiderstand der Anordnung zur Messung der Gleichspannung.

Im folgenden seien die Gründe auseinandergesetzt, weshalb die Gleichspannung nicht direkt mit dem Elektrometer gemessen wurde. Wie von vornherein anzunehmen war, zeigte das Elektrometer infolge einer Unsymmetrie bei Anlegen einer Wechselspannung einen Ausschlag auch ohne Vorhandensein einer Gleichspannung. Es wurde nun gar nicht versucht, durch irgendwelche Maßnahmen die Unsymmetrie des Instrumentes zu beseitigen, vielmehr wurde das Elektrometer lediglich für die Einstellung der Kompensationsspannung verwendet.

Liegt am Elektrometer keine Gleichspannung, so bleibt der durch die Wechselspannung hervorgerufene Ausschlag gleich, wenn die Zuleitungen zum Instrument miteinander vertauscht werden[2]). Das Vorhandensein einer Gleichspannung zeigt sich durch verschiedene Ausschläge beim Vertauschen der Zuleitungen. Die Messung der gleichgerichteten Spannung erfolgt nun so, daß die Kompensationsspannung auf einen derartigen Wert eingestellt wird, bis das Vertauschen der Zuleitungen (mit Hilfe einer Wippe) keine Änderung des Ausschlages hervorruft.

10. Die Kristalle wurden zwischen zwei einander gegenüberstehende Messingblechstreifen eingespannt, die entsprechende Bohrungen für die Belichtung des Kristalles aufwiesen. Die Streifen waren verstellbar an einer Hartgummiplatte befestigt, die ihrerseits von einem Reiter der optischen Bank getragen wurde. Bei manchen Versuchen waren diese Messingblechstreifen zugleich auch Elektroden.

11. Als Lichtquelle diente eine 15-Volt-Metalldrahtlampe von 630 Watt Leistung der Firma Osram mit einem im Glasballon eingebauten Metallspiegel, die von einem Transformator gespeist wurde.

Das Licht der Lampe wurde, nachdem es durch eine mit Wasser gefüllte Küvette von Wärmestrahlen größtenteils befreit war, durch einen Kondensor gesammelt. Zwei weitere Linsen entwarfen ein reelles Bild der beiden Lampenkordeln auf der zu beleuchtenden Stelle des Kristalles. An einer engen Stelle des Strahlenbündels war eine elektromagnetisch betriebene Abdeckvorrichtung vorgesehen.

Die Lichtintensität konnte mittels geeichter Graukeile entsprechend variiert werden. Bei den Graukeilen diente als absorbierende Substanz Neutralgrau der Firma Höchst, das, wie bekannt, die Beibehaltung der spektralen Zusammensetzung des Lichtes annähernd gewährleistet[1]).

III. Die Volumgleichrichtung beleuchteter Kupferoxydulkristalle.

12. Entsprechend den Ausführungen von Abschnitt 6 sind für den Fall der Verwendung nicht sperrschichtfreier Elektroden zwei Elektrodenpaare *a* und *b* notwendig. Als Elektroden *a* für die Stromzuführungen dienten die Halter, zwischen die der zu einem Quader zugeschliffene Kristall (Kantenlängen: 7,0; 5,4; 3,8 mm) eingeklemmt war, und zwar lagen die beiden kleinsten Flächen an den Elektroden an. Als Elektroden *b* wurden zwei Messingspitzen an einer Seitenfläche in der Nähe der Elektroden *a* federnd aufgesetzt (vgl. Fig. 1).

Es zeigte sich bei Belichtung das Auftreten einer Gleichspannung zwischen den Elektroden *b* (Kristallphotoeffekt), sowie beim Fließen eines Wechselstromes durch den Kristall bei Anlegen einer Wechselspannung an die Elektroden *a* eine Vergrößerung der Gleichspannung. Die Kristallphotospannung und die gleichgerichtete Spannung hatten also gleiche Richtung: die dem Licht zugewendete Seite des Kristalles war positiv gegenüber der abgewendeten Seite.

13. Für die im folgenden beschriebenen quantitativen Versuche mit sperrschichtfreien Elektroden wurde ein gut ausgebildetes Kuprit-Oktaeder[2]) mit einer Kantenlänge von 7 mm

1) Das Elektrometer wurde in der Quadrantenschaltung verwendet; die Hilfsspannung zwischen der Nadel und dem einen Quadrantenpaar betrug 120 Volt. Die Empfindlichkeit des Instrumentes wurde zu $0{,}47 \cdot 10^{-3}$ Volt pro mm der Skala ermittelt.

2) Dies wäre nur dann nicht der Fall, wenn die positive und negative Halbperiode der Wechselspannung verschieden ist. Bei unserer Anordnung blieb der durch eine bestimmte Wechselspannung hervorgerufene Ausschlag bei Vertauschen der Zuleitungen zum Elektrometer ungeändert.

1) Wir danken Herrn Dr. Ernst Reeger an dieser Stelle für die Überlassung der von ihm angefertigten und geeichten Keile.

2) Fundort: Chessy, Südfrankreich.

von dem an der Oberfläche befindlichen Malachitbelag befreit. Zwei parallelliegende 1, 1, 1-Flächen wurden durch Nachschleifen vergrößert und an den Rändern dieser Dreiecksflächen Aquadag[1]) aufgetragen. Zwischen Kristallfläche und Messinghalter wurde ein Glimmerplättchen eingeklemmt, das auf der dem Kristall zugekehrten Seite ebenfalls mit Aquadag überzogen war. Der Aquadagüberzug des Glimmerblättchens ragte noch über den Kristall hinaus und ermöglichte so den elektrischen Anschluß an die Apparatur. Die Elektrode der einen Kristallfläche war überdies zweiteilig ausgeführt, um, wie beschrieben (vgl. Abschnitt 7), den Nachweis des Fehlens einer Sperrschichte an den Elektroden führen zu können. Die Zweiteilung bei dieser Elektrode geschah so, daß zwei distanzierte Aquadagstreifen zu zwei voneinander getrennten, mit Aquadag bestrichenen Stellen der Kristallfläche führten. Mit Hilfe dieser Anordnung wurde festgestellt, daß an den Kontakten keine störende Sperrschichtwirkung vorhanden war.

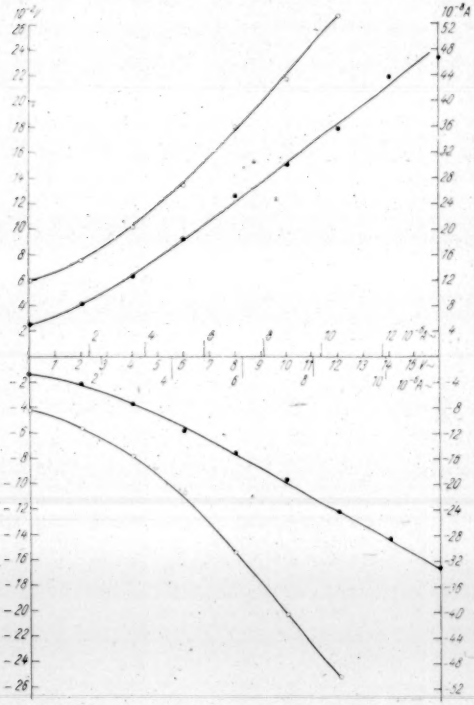


Fig. 2. Abhängigkeit der Volumgleichrichtung des Kristalles von der angelegten Wechselspannung bzw. vom durchfließenden Wechselstrom.
○ Gleichgerichtete Spannung.
● Gleichgerichteter Strom.

An diesem Kristall wurde entsprechend den Abschnitten 7 und 8 die Größe der Gleichrichterwirkung auf zweierlei Art ermittelt, nämlich durch Feststellung des Zusammenhanges der Wechselspannung am Kristall mit der bei Belichtung auftretenden Leerlaufgleichspannung und mit dem auftretenden Kurzschlußgleichstrom. Die Abhängigkeit dieser beiden Größen von dem den Kristall durchfließenden Wechselstrom kann bei Kenntnis des Kristallwiderstandes berechnet werden. Die Größe dieses Widerstandes ergibt sich annähernd aus Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom des Kristallphotoeffektes bei gleichartiger Beleuchtung.

In Fig. 2 sind die Werte der auftretenden Leerlaufgleichspannung und des Kurzschlußgleichstromes in Abhängigkeit von der angelegten Wechselspannung bei gleichbleibender Beleuchtungsstärke ersichtlich. Gleichspannung und Gleichstrom bei der Wechselspannung Null sind Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom des Kristallphotoeffektes. Die unteren und oberen Kurven sind bei entgegengesetzter Lichtrichtung gemessen; es änderte ebenso wie der Kristallphotoeffekt die Gleichrichterwirkung bei entgegengesetzter Lichtrichtung das Vorzeichen. Schließlich sind in der Figur bei den Werten der Wechselspannung die berechneten Werte des den Kristall durchfließenden Wechselstromes angegeben, wobei je nach der Lichtrichtung zu einem Wert der Spannung verschiedene Stromwerte gehören.

Es ist bemerkenswert, daß das Verhältnis von Gleichspannung zu Gleichstrom bei gleicher Lichtstärke nicht von der angelegten Wechselspannung unabhängig ist, sondern mit zunehmender Wechselspannung abnimmt.

In Fig. 3 wird die Abhängigkeit der Kristallphotospannung und der dann beim Anlegen einer Wechselspannung auftretenden Gleichspannung von der Beleuchtungsstärke wiedergegeben. Kurve *a* zeigt die dem Kristallphotoeffekt

[1]) Kolloidales Graphit-Gel.

entsprechenden Spannungswerte, *b* und *c* die auftretende Gleichspannung bei 4 und 8 Volt angelegter Wechselspannung. Die Änderung der Beleuchtungsstärke erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt 11 beschriebenen Graukeile von voller Stärke bis zu einem Achtel.

14. Schließlich wurde untersucht, ob zugleich mit der bei gewissen spektralen Zusammensetzungen des Lichtes auftretenden Umkehr des

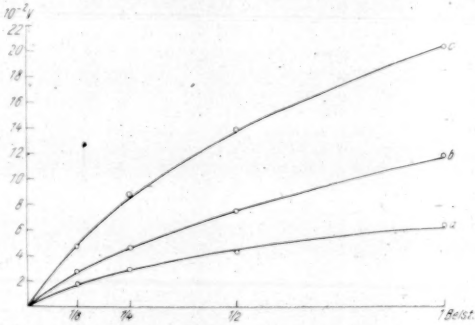


Fig. 3. Abhängigkeit der infolge des Dembereffektes und der Volumgleichrichtung auftretenden Gleichspannung von der Beleuchtungsstärke.
Kurve *a*: Wechselspannung 0 Volt (Dembereffekt allein).
Kurve *b*: Wechselspannung 4 Volt.
Kurve *c*: Wechselspannung 8 Volt.

Kristallphotoeffektes auch die Gleichrichterwirkung ihr Vorzeichen ändert. G. Barth und H. Dember[1]) führten Messungen des Kristallphotoeffektes mit monochromatischem Licht an einem Kupritkristall (Fundort: Chessy) aus. Hierbei ergab sich bei Wellenlängen unter 610 $\mu\mu$ (blaues und violettes Licht) eine kleine Kristallphotospannung entgegengesetzter Richtung als bei längeren Wellenlängen oder als bei Verwendung von weißem Licht. Dieser Effekt umgekehrter Richtung ist so klein, daß man zur Messung eine Verstärkeranordnung benützen muß.

An unserem zweiten Versuchskristall, der, wie erwähnt, ebenfalls aus Chessy stammte, konnte nun tatsächlich bei Vorschalten eines Blaufilters (Lifa-Filter Nr. 451 b) vor die Lichtquelle eine Umkehr der Gleichrichterwirkung festgestellt werden. Unter den vorliegenden Verhältnissen war die Gleichrichtung derart gering, daß Wechselspannungen von 40—50 Volt notwendig waren, damit der gleichgerichtete Strom am Spiegelgalvanometer einen größeren Ausschlag hervorrief.

1) l. c.

IV. Über das Fehlen einer Volumgleichrichtung an belichtetem künstlichen Kupferoxydul.

15. Durch Oxydation von Kupferblech im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 920° C unter ständiger Sauerstoffzufuhr wurde künstliches Kupferoxydul hergestellt. Ein prismatisches Plättchen des so gewonnenen Kupferoxyduls von 0,2 mm Dicke wurde auf eine kleine Glasscheibe festgeklebt.

Zwei auf der Glasoberfläche aufgebrachte Aquadagstreifen bildeten die Elektroden und ermöglichten den elektrischen Anschluß an die Apparatur. Entsprechend den Versuchen von G. Mönch und R. Stühler[1]) war hier von vornherein das Auftreten des Kristallphotoeffektes nicht zu erwarten; tatsächlich konnte bei Belichtung einer Stelle der Kupferoxydulprobe in der Nähe der einen Elektrode nur eine kleine Photo-EMK gemessen werden, deren Richtung der des Dembereffektes entgegengesetzt war. Eine derartige Photospannung kann nach B. Lange[2]) auch bei sperrschichtfreien Elektroden auftreten und soll ihr Entstehen der Isolierschichte zwischen Kupferoxydul und Elektrode verdanken.

Bei Anlegen einer Wechselspannung von 15 Volt und gleichzeitiger Belichtung blieb die vom „Isolierschichteffekt" herrührende Photospannung, die je nach der Belichtungsstelle etwas verschieden und maximal 18 mV betrug, vollkommen ungeändert. Ebenso zeigte der Photostrom keine Änderung bei Anlegen einer Wechselspannung. Beide Messungen erfolgten dabei in gleicher Weise wie bei den Kupferoxydulkristallen. Bei künstlichem Kupferoxydul ruft ein Gefälle des absorbierten Lichtes also keine Volumgleichrichtung hervor.

V. Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen.

16. Es wurden Versuche angestellt, ob durch ein Absorptionsgefälle des Lichtes im Innern eines Halbleiters eine elektrische Gleichrichterwirkung hervorgerufen wird und inwieweit sie mit dem Auftreten des Kristallphotoeffektes verbunden ist.

Tatsächlich konnte an Kupferoxydulkristallen das Auftreten einer Volumgleichrichtung durch

1) G. Mönch und R. Stühler, l. c.
2) B. Lange, Die Photoelemente. I. Teil. J. A. Barth, Leipzig 1936.

das Licht beobachtet werden: Floß durch den belichteten Kristall ein Wechselstrom, so entstand hierdurch eine EMK, die bei entsprechender Größe dieses Stromes um ein Vielfaches größer war als die des Kristallphotoeffektes.

Die Erscheinung wurde in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke und der Richtung des Lichtes untersucht. Bei blauem Licht, bei dem die Kristallphotospannung entgegengesetzte Richtung hat als bei weißem, hatte auch die Gleichrichterwirkung eine umgekehrte Richtung.

An künstlichem Kupferoxydul, in dem der Dembereffekt nicht auftritt, konnte auch keine durch das Licht entstandene Gleichrichterwirkung festgestellt werden.

Die Versuche zeigen also, daß zwischen dem Auftreten des Kristallphotoeffektes und einer Volumgleichrichterwirkung infolge des Lichtes ein inniger Zusammenhang besteht.

17. Falls eine Gleichrichterwirkung an die Verschiedenheit der Lage der Energiebänder gebunden ist, würden die vorliegenden Versuche eine Stütze der Teichmannschen Anschauung bedeuten, zufolge der das Licht eine derartige Verschiebung hervorruft (vgl. Abschnitt 2). Die gegenwärtigen Ansichten der Elektronentheorie des Halbleiters gehen, wie erwähnt, dahin, daß das Licht nur eine Änderung der Verteilung der Elektronen innerhalb der bestehenden Energiebänder bewirkt. Im Sinne dieser Anschauung müßte aus den Versuchen geschlossen werden, daß eine Gleichrichtung auch durch den Unterschied der Verteilung der Elektronen innerhalb der erlaubten Energiebänder an verschiedenen Stellen des Kristalles hervorgerufen wird.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 26. Januar 1937.)

Zur Frage der Umwandlungen höherer Ordnung.

Von N. F. Moerman und G. J. Muller.

Inhalt. Im Gegensatz zu den Behauptungen von Justi und Nitka wird gezeigt, daß es sich beim festen H_2S sehr gut um gewöhnliche Übergänge erster Art handeln kann. Im Anschluß hieran werden einige Bemerkungen über vermeintliche Umwandlungen höherer Ordnung und deren experimentelle Untersuchung gemacht.

In einer Abhandlung in dieser Zeitschrift[1]) teilen Justi und Nitka mit, daß die Kristallstruktur der drei H_2S-Modifikationen (α, β und γ) dieselbe sei. Sie schließen daraus, es sei nicht möglich, daß die Temperaturgebiete dieser drei Modifikationen durch gewöhnliche Übergangspunkte (heterogene Umwandlungen erster Art) voneinander getrennt sind, daß viel mehr Umwandlungen von der dritten Ordnung vorliegen. —

Es scheint zweckmäßig, eine allgemeine Bemerkung voranzuschicken. Eine Kristallstrukturänderung, d. h. eine Änderung in der Konfiguration oder in der Art der Raumerfüllung der Atome in der Elementarzelle ist natürlich mit einer Änderung der Energie und Entropie verbunden, so daß diese Änderung eine heterogene Umwandlung erster Ordnung hervorruft[1]). Ob diese Änderung röntgenographisch nachweisbar ist oder nicht, ist im Sinne dieser Definition belanglos, weil die röntgenographische Analyse über Energie- und Entropieänderungen oft nichts aussagen kann, wie unten gezeigt werden soll. —

Kehren wir nach dieser allgemeinen Bemerkung zu den H_2S-Modifikationen zurück, so ist zu bemerken, daß durch die DK.-Messungen von Smyth und Hitchcock[2]) wahrscheinlich gemacht ist, daß der Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ eine Rotationsumwandlung ist, d. h. daß die Moleküle H_2S in der α-Modifikation im Zeitmittel an eine bestimmte Richtung gebunden sind, während sie in der β-Phase frei rotieren. Es fragt sich nun, ob wir eine solche Änderung im Kristallgitter röntgenographisch nachweisen können.

Um dies zu entscheiden, haben wir eine Berechnung ausgeführt für Methan, das bei 20°.5 K einen Umwandlungspunkt zeigt, der gewöhnlich als eine Rotationsumwandlung interpretiert wird.

H. H. Mooy[3]) bestimmte die Kristallstruktur des Methans oberhalb und unterhalb 20°.5 K und konnte absolut keinen Unterschied in beiden Aufnahmen nachweisen. Die Struktur ist kubisch flächenzentriert mit $a = 5{,}89$ Å.

In der Tabelle findet man zunächst die Intensitäten, wie sie von Mooy berechnet wurden, in der ersten Spalte unter Vernachlässigung der H-Atome, in der zweiten Spalte unter der Voraussetzung, daß die H-Atome sich in einem Abstand von 0,9 Å von den C-Atomen entfernt

1) Justi u. Nitka, Physik. Zeitschr. **37**, 435, 1936.

1) Als Smits bemerkte, daß es nicht notwendig ist, daß bei einer heterogenen Umwandlung eine Änderung der Kristallstruktur auftritt, meinte er natürlich damit eine Änderung in der Kristallklasse. Inzwischen haben neuere Untersuchungen zu obenstehender Definition geführt. — (Physik. Zeitschr. **31**, 378, 1930; Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **155**, 153, 1931.)

2) Smyth u. Hitchcock, Journ. Amer. Soc. **56**, 1084, 1934.

3) Mooy, Proc. Acad. Amst. **34**, 550, 660, 1931.

befinden (uuu usw.). Dieser letzteren Annahme entspricht die normale van't Hoffsche Form des CH_4-Moleküls. –

In der dritten Spalte haben wir nun die Werte hinzugefügt, die man erhält, wenn man die rotierenden Wasserstoffatome wie eine zerstreuende Kugel ansieht, deren totales Reflektionsvermögen dem der vier Wasserstoffatome gleich ist.

Wenn der Radius einer Kugel ϱ ist, dann ist das Reflektionsvermögen einer solchen Kugel, bekanntlich nach der Formel

$$4F\frac{\sin\frac{4\pi\varrho\sin\vartheta/2}{\lambda}}{\frac{4\pi\varrho\sin\vartheta/2}{\lambda}}$$

vom Glanzwinkel abhängig. Die in der dritten Spalte angegebenen Zahlen sind berechnet mit dem Werte $\varrho = 1{,}1$ Å. Dieser Abstand geht aus dem Ultrarotspektrum hervor. –

Tabelle I.

h. k. l.	1	2	3	4
1 1 1	150	150	150	150
2 0 0	86	72	70	70
2 2 0	78	50	43	50
3 1 1	106	50	47	50
2 2 2	29	20	13	18
4 0 0	16	3	7	4
3 3 1	55	31	23	30
4 2 0	49	17	22	25
4 2 2	40	21	20	25
3 3 3 | 5 1 1	50	14	26	20
4 4 0	18	15	11	14
5 3 1	35	40	41	35
6 0 0 | 4 4 2	44	25	27	20
6 2 0	33	—	—	—

In der vierten Spalte sind die von Mooy beobachteten Intensitäten wiedergegeben. Man sieht, daß eine röntgenographische Unterscheidung der beiden Gitter nicht möglich ist. Nur wenn statt der Wasserstoffatome schwerere Atome anwesend wären, würden Unterschiede deutlicher zutage treten.

Beim Schwefelwasserstoff liegen die Verhältnisse noch viel weniger günstig als beim Methan, und daneben gibt es noch eine andere Schwierigkeit. –

Nach Justi und Nitka haben wir es dabei mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur zu tun. Der Wert des Elementarabstandes $a = 5{,}77$ Å zeigt, daß hier eine kubisch dichte Kugelpackung auftreten muß. – Nun ist es sofort klar, daß es nie gelingt, die gewinkelten H_2S-Moleküle in eine solche Struktur einzufügen. Man muß also, wenn man eine „statistische" Stellung der H_2S-Moleküle (wobei die Molekülachsen vollkommen willkürlich im Raum liegen) ausschließen will, entweder den Elementarabstand auf ein Vielfaches von 5,77 Å vergrößern oder annehmen, daß die Struktur des α-H_2S pseudokubisch ist. –

Läßt man aber die H_2S-Moleküle kugelsymmetrisch rotieren, so ist das kubisch flächenzentrierte Gitter natürlich zu realisieren.

Es träte dann bei der Umwandlung eine Strukturänderung auf, die allerdings mittels röntgenographischer Methoden nicht nachzuweisen ist.

Beim Methan ist es möglich, daß die nichtrotierende Form ein kubisch flächenzentriertes Gitter bildet, eben weil das Methan die dazu nötige Symmetrie besitzt.

Man müßte demnach sagen, daß beim Methan keine Kristallstrukturänderung auftritt, beim Schwefelwasserstoff dagegen eine Strukturveränderung in irgendeiner Weise auftreten muß. Das Wesen dieser Übergänge, nämlich das Einsetzen der freien Rotation, ist aber bei beiden Vorgängen genau dasselbe. Es fragt sich nun, ob es möglich ist, daß dieser Vorgang zu einer richtigen heterogenen Umwandlung erster Art führt.

Denken wir uns ein Gitter, in dem die meisten Moleküle feststehen und ein anderes, in dem die meisten rotieren. Diese Gitter können dann vielleicht dieselbe Kristallstruktur haben (wie z. B. bei Methan), sie besitzen aber jedenfalls verschiedene innere Energie und Entropie, und damit ist die Möglichkeit einer heterogenen Umwandlung erster Art gegeben.

Indessen ist auch folgendes möglich: Bei der Umwandlungstemperatur kann ohne Änderung der Kristallstruktur ein sehr kleiner Sprung in der Gitterkonstanten auftreten. Ein sehr lehrreiches Beispiel in dieser Hinsicht ist die Umwandlung in festem NH_4Cl bei – 30° C. Längere Zeit hat man hier vergeblich gesucht, einen Unterschied zwischen den beiden Phasen festzustellen. Erst nachdem von Smits und Frl. MacGillavry[1]) gezeigt war, daß diese Umwandlung heterogen und erster Ordnung ist, fanden Weigle und Huber[2]), daß ein kleiner Sprung in der Gitterkonstante auftritt: 0,24 Proz.

Der Schluß von Justi und Nitka, daß es sich beim H_2S nicht um heterogene Umwandlungen erster Art handeln kann, weil „keine Kristallstrukturänderung" auftritt, ist somit nicht richtig.

1) Smits u. MacGillavry, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **166**, 97, 1933.
2) Weigle u. Huber, C. R. Soc. de Phys. et d'Hist. Nat. **51**, 130, 1934.

Es wäre aber möglich, daß die experimentellen Ergebnisse darauf hinwiesen, daß hier Umwandlungen höherer Art vorliegen. Das ist aber gar nicht der Fall. Clusius, der die spezifische Wärme des festen Schwefelwasserstoffes maß, kam nämlich, unabhängig von jeder theoretischen Betrachtung, zu dem Schluß, daß ziemlich große latente Wärmen auftreten. „Es zeigte sich, daß sich der Hauptteil der Umwandlungsenergie immerhin auf einige Hundertstelgrade zusammendrängt"[1].

Nun ist zwar zu bemerken, daß die Messung der spezifischen Wärme prinzipiell nicht geeignet ist, die Art eines Überganges festzustellen. Erstens weil, wie Smits[2] schon bemerkte, hier eine statische Methode notwendig ist, und zweitens weil die Bestimmung der spezifischen Wärme noch eine andere Schwierigkeit bietet.

Diese Messung geht ja immer so vor sich, daß man einer gewissen Menge des Stoffes mittels eines Erhitzungsdrahtes Wärme zuführt, während man in irgendeiner Weise die dadurch hervorgerufene Temperatursteigerung mißt.

Es ist dabei, ausgenommen vielleicht bei sehr gutleitenden Metallphasen, natürlich unvermeidlich, daß die Temperatur des Stoffes in der Nähe des Erhitzungsdrahtes anfänglich wesentlich höher ist als in der übrigen Masse. Das hat zur Folge, daß, wenn man in die Nähe eines Umwandlungspunktes kommt, sich ein Teil des Stoffes schon in die zweite Phase umwandelt, während die Temperatur der größeren Menge noch unterhalb des Umwandlungspunktes liegt.

Das wäre belanglos, wenn sich der „überhitzte Teil" während der kurzen Zeit, die man für eine solche Messung braucht, nachdem das Temperaturgleichgewicht sich hergestellt hat, wieder in die ursprüngliche Phase zurücktransformierte.

Nun haben die Volummessungen von Smits und MacGillavry an NH_4Cl[3]) und von Smits, Ketelaar und Muller an NH_4Br[4]) gezeigt, daß bei diesen Umwandlungen Hysterese-Erscheinungen auftreten, d. h. daß man beim „Aufwärmen" (was natürlich statisch geschehen muß, so daß man nach jeder Temperatursteigerung die Temperatur sehr lang konstant hält) eine andere Umwandlungstemperatur mißt als beim Abkühlen.

Wiebenga[5]) konnte bei den Umwandlungspunkten des Hexachloräthans zeigen, daß die Haltepunkte in der Aufwärmungs- und Abkühlungskurve bei verschiedenen Temperaturen auftraten. Wenn wir die innere Energie als Funktion der Temperatur auftragen, bekommen wir den oberen Teil der Fig. 1. Die damit theoretisch übereinstimmenden C_p-T-Kurven sind im unteren Teil dargestellt.

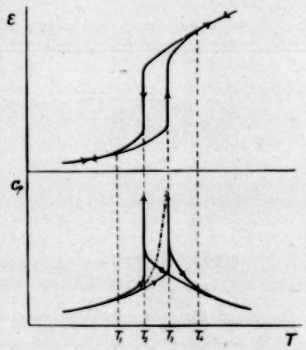


Fig. 1.

Indessen kann man eine ähnliche Figur niemals messen. Denken wir uns nämlich, daß die Temperatur einer gewissen Menge des Stoffes in der Nähe des Erhitzungsdrahtes infolge mangelhafter Leitung zeitweise über die Temperatur T_3 hinaus gestiegen ist, dann wird diese Menge sich, nachdem die Temperaturverschiedenheiten sich wieder ausgeglichen haben, nur dann wieder in den Anfangszustand zurücktransformiert haben, wenn die Endtemperatur unterhalb T_1 liegt. Kommt man über diese Temperatur, dann kommt die überhitzte Menge nicht mehr in den Anfangszustand zurück, sondern bleibt in einem Zustand, dessen innere Energie größer ist als die des Anfangszustandes. Es wird somit in diesem Fall ein Ansteigen der spezifischen Wärme vorgetäuscht.

Die Meßergebnisse werden also etwa durch die gestrichelte Kurve dargestellt. — Man hat oft geglaubt, ein solches Ansteigen der spezifischen Wärme sei charakteristisch für Übergänge höherer Ordnung. Untersuchungen, die zur Zeit im Amsterdamer Laboratorium im Gange sind, haben die überraschende Tatsache gezeigt, daß die Hystereseschleife sich über mehrere Grade ausbreiten kann. Es wird deshalb deutlich sein, daß man die Frage nach der Art der Übergange aus C_p-Messungen niemals entscheiden kann.

1) Clusius, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen S. 175, 1933.
2) Smits, Physik. Zeitschr. **35**, 914, 1934.
3) Smits u. MacGillavry l. c.
4) Smits, Ketelaar u. Muller, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **175**, 359.
5) Wiebenga, Zeitschr. f. anorg. Chem. **225**, 38, 1935.

Denn worum geht es bei dieser Frage? Nach Ehrenfest gilt bekanntlich für eine Umwandlung zweiter Art, daß bei der Umwandlung Volum- und Entropieeffekte nicht auftreten. — Während also bei einer heterogenen Umwandlung die spezifische Wärme beim Umwandlungspunkt unendlich wird, tritt bei Umwandlungen von der zweiten Ordnung nur ein Sprung auf (Fig. 2). Bei Umwandlungen dritter Ordnung

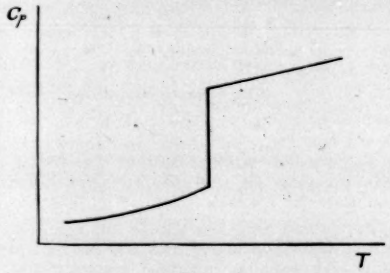


Fig. 2.

ist auch dieser Sprung aus der C_p-T-Kurve verschwunden und es tritt nur ein Knick auf (Fig. 3).

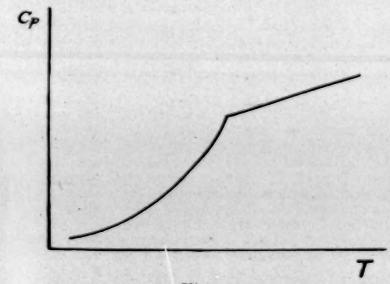


Fig. 3.

Will man also beweisen, daß eine Umwandlung von der dritten Ordnung vorliegt, dann hat man nicht nur zu beweisen, daß ein Knick in der C_p-T-Kurve auftritt, sondern auch daß ein Sprung nicht auftritt.

Noch schwieriger ist die Wahl zwischen erster und zweiter Ordnung, denn will man beweisen, daß ein Übergang von der zweiten Ordnung ist, dann muß man zeigen, daß ein Sprung in dem C_p-Wert auftritt, C_p aber endlich bleibt.

Nun ist die spezifische Wärme eine Differentialgröße, man mißt sie nicht selbst, sondern immer einen Mittelwert über ein bestimmtes Temperaturgebiet.

Wenn eine Umwandlung erster Art vorliegt, heißt das, daß wenn die Umwandlungstemperatur in einem bestimmten Gebiet liegt, die mittlere spezifische Wärme dort unendlich sein muß, weil eine Wärmezufuhr dann keine Temperaturerhöhung zur Folge hat. Es ist aber natürlich ein Leichtes, soviel Wärme zuzuführen, daß man doch eine Temperaturerhöhung mißt. Zumal wenn die Umwandlungswärme klein ist, wird diese Gefahr natürlich groß sein. Wenn man nun die C_p-Messungen von Clusius ansieht, so läßt sich daraus nicht schließen, daß ein Sprung nicht auftritt, im Gegenteil. Den Fall einer Umwandlung von der zweiten Ordnung haben Justi und Nitka ausgeschlossen, weil dieser nach Justi und v. Laue nicht möglich ist. Sie schließen das aus dem Umstand, daß es nicht möglich ist, daß wenn Volum und Entropieeffekte null sind, zwei ζ-Flächen einander derart berühren, daß oberhalb der Umwandlungstemperatur die eine Phase, und unterhalb dieser Temperatur die andere stabil sein würde. Keesom hat schon sofort bemerkt, daß dieses Argument auf der Annahme beruht, daß es zwei ζ-Flächen gibt, während man natürlich auch annehmen kann, daß es nur eine ζ-Fläche gibt.

Im ersten Fall hätte man ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen (beim Umwandlungspunkt), im zweiten Fall könnte man nicht von heterogenen Gleichgewichten sprechen, sondern nur von Umwandlungen. Da die beiden Phasen, beim Umwandlungspunkt, alle direkten thermodynamischen Größen (Volum, Druck, Temperatur, Energie und Entropie) gleich haben, kann man sie, solange die Temperatur und der Druck konstant bleibt, nicht voneinander unterscheiden. Nur die Ableitungen nach Temperatur und Druck von Volum und Energie sind verschieden.

Es ist dann natürlich nicht von einem Gleichgewicht, sondern von einer Umwandlung zu sprechen. Man kann also aus diesen Gründen die Umwandlung von der zweiten Ordnung nicht ausschließen.

Nach der Theorie der Allotropie von Smits ist das wesentliche beim Übergangspunkt, daß ein Sprung in der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen auftritt. Die Pseudokomponenten sind in den Fällen des Methans und Schwefelwasserstoffes u. a. Gitter, in denen alle Moleküle rotieren, und solche, in denen alle Moleküle festliegen, d. h. nur oszillieren. Die wirklich existierenden Gitter sind als Mischkristalle dieser Pseudokomponenten aufzufassen. Vom absoluten Nullpunkt herauf nimmt z. B. beim Methan

1) Justi u. v. Laue, Physik. Zeitschr. **35**, 945, 1934.

die Anzahl der rotierenden Moleküle stetig zu, bis bei 20,5° K diese Anzahl so groß geworden ist, daß die Hemmung so klein wird, daß plötzlich, d. h. bei einer bestimmten Temperatur, das Gitter in ein solches übergeht, in dem fast alle Moleküle rotieren. Phasentheoretisch sagt man hier, daß das Mischkristallgebiet eine Entmischungslücke enthält[1]) (s. Fig. 4, Kurve 1).

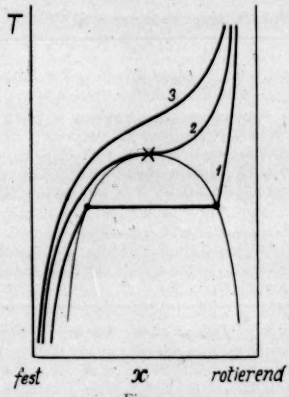


Fig. 4.

Pauling[2]), der zuerst auf die Möglichkeit der Rotation in Festkörper hinwies, dachte sich den ganzen Vorgang kontinuierlich verlaufend, was auch möglich ist (Kurve 3). Die Entmischungslücke kann nämlich einen kritischen Mischungspunkt besitzen.

Im Fall, daß die Linie des inneren Gleichgewichts gerade das Maximum (evtl. Minimum) des Entmischungsgebietes berührt, tritt keine Wärmetönung und keine Volumänderung mehr auf (Kurve 2). Doch hat man es hier nicht mit einer Umwandlung zweiter Ordnung, sondern viel höherer Ordnung zu tun, weil es einen echten kritischen Punkt gibt, d. h. die „beiden Phasen" sind vollkommen identisch geworden.

Es ist also in dieser Weise nicht möglich, den Fall der Umwandlungen von der zweiten Ordnung als eine besondere Klasse zu betrachten. Es bleibt natürlich möglich, daß die E-T-X- bzw. V-T-X-Fläche so liegt, daß die Wärmetönung bzw. der Volumeffekt null, oder besser sehr klein ist, aber die Wahrscheinlichkeit für einen unmeßbar kleinen Volumeffekt zusammen mit einer sehr kleinen Wärmetönung ist sehr gering.

1) Smits, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **155**, 153, 1931.

2) Pauling, Phys. Rev. **36**, 430, 1930.

Als Wesentliches bleibt zu untersuchen, ob ein Sprung in der Zusammensetzung auftritt, und das kann man z. B. auch verifizieren durch Messungen von nicht thermodynamischen Größen, wie z. B. DK. und Leitfähigkeit, die man leicht statisch bestimmen kann.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. Smits zu danken für sein ständiges und anregendes Interesse.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, 9. Oktober 1936.

(Eingegangen 14. Oktober 1936.)

Erwiderung auf die vorstehende Arbeit.

Von E. Justi und H. Nitka.

Ein näheres Eingehen auf die umfangreichen Ausführungen von Moerman und Muller erübrigt sich deshalb, weil diese, von zumindest strittigen Einzelheiten abgesehen, auf einem grundsätzlichen Irrtum beruhen.

Wir klassifizieren die Phasenumwandlungen vom Standpunkte des 2. Hauptsatzes und sprechen dann von Umwandlungen höherer Art, wenn in der Clausius-Clapeyronschen Gleichung: $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ die rechte Seite $= \frac{0}{0}$ wird und $\frac{\partial p}{\partial T}$ dann statt aus den ersten Ableitungen des thermodynamischen Potentials G

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} = -S; \qquad \frac{\partial G}{\partial p} = V\right)$$

aus den höheren Abgeleiteten

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3} = -\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial C_p}{\partial T}; \qquad \frac{\partial^3 G}{\partial T^2 \partial p} = -\frac{\partial^2 V}{\partial^2 T}\right)$$

bestimmt werden muß. Da der 2. Hauptsatz bekanntlich unabhängig von molekularen Theorien aufgestellt worden ist, können seine Aussagen auch nicht durch molekulare Überlegungen widerlegt werden. Somit tragen die Überlegungen von Moerman und Muller grundsätzlich zur rein phänomenologischen Frage der Umwandlungsklassifikation nichts bei. Außerdem sind die Ausführungen auch an sich irrig; Justi und v. Laue haben ja bereits darauf hingewiesen, daß die Annahme einer eindeutigen Abhängigkeit des Rotationszustandes von T grundsätzlich nicht die thermische Hysterese wiedergeben kann und somit im Gegensatz zur Erfahrung steht.

Wenn schließlich Moerman und Muller behaupten, es könne sich infolge möglicher minimaler und daher bisher unbemerkter Volumunstetigkeiten z. B. beim H_2S um Umwandlungen 1. Art handeln, so haben sie übersehen, daß die V nicht beliebig klein sein können, sondern nach Clausius-Clapeyron genau $\Delta V = \Delta S \cdot \frac{\partial T}{\partial p}$ sein müßten; überdies haben die genauen Messungen von Adenstedt im Grüneisenschen Institut von der behaupteten Volumunstetigkeit der NH_4Cl-Umwandlung nichts bemerken lassen, sondern das Umwandlungsschema 3. Art ergeben.

In Fig. 3, die die Vorstellung von Moerman und Muller von einem Gleichgewicht 3. Art wiedergibt, fehlt der von Justi und v. Laue als notwendig und kennzeichnend hervorgehobene C_p-Buckel; da ferner in den Fig. 2 und 3 die extrapolierten unterkühlten Phasen offenbar höhere C_p besitzen als die stabilen Tieftemperaturphasen, so würden sie nach Aufheben der Unterkühlung größere Werte von G annehmen, d. h. entgegen dem 2. Hauptsatz auf höhere Energie oder (und) kleinere Entropiewerte springen.

Bei dieser Sachlage scheint uns eine öffentliche Diskussion unerwünscht.

Anmerkung. Herr Professor Debye machte uns freundlicherweise darauf aufmerksam, wie die Überschreitung der reinen Rotationsumwandlungsenergie durch diejenige der α-β-Umwandlung des H_2S zwanglos ohne Gitteränderung zu erklären ist; ähnlich wie beim Schmelzen ist der Beginn der freien Rotation der Moleküle mit einer geringen Änderung ihrer Winkelung verknüpft, die große, genau berechenbare Energien der beobachteten Größe verlangt.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

(Eingegangen 25. Februar 1937.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

Ludwig Hopf, Materie und Strahlung (Korpuskel und Feld). (Verständliche Wissenschaft, 30. Bd.) Berlin 1936. J. Springer. VIII u. 162 S. 56 Abb. Geb. RM. 4.80.

Im Rahmen der Sammlung „Verständliche Wissenschaft", die bereits in dem Bändchen „Bausteine der Körperwelt" von Wulf eine Einführung in die Atomphysik gegeben hat, erscheint nun dieser Versuch, die zentralen Probleme selbst darzustellen, die sich der Atomtheorie in den letzten Jahrzehnten dargeboten haben. Es handelt sich um die Quantenphänomene und den Dualismus von Korpuskel und Welle sowie um die Auflösung dieser Paradoxien in der Quantenmechanik. Zwei einleitende Kapitel stellen die beiden klassischen Theorien dar: die Korpuskulartheorie der Materie und die Feldtheorie der Strahlung. Es folgt in einer von der historischen Reihenfolge nicht allzu stark abweichenden Ordnung die Schilderung des wachsenden Reichtums neuer experimenteller Erkenntnisse und theoretischer Deutungen seit der Jahrhundertwende, die fast ebenso viele Paradoxien für die alte Theorie bedeuteten und dabei eine neue, eigene Gesetzmäßigkeit unverkennbar andeuteten. Dieser Gesetzmäßigkeit und ihrem Verhältnis zu unserem Bedürfnis, die Natur zu „verstehen", ist der Schluß gewidmet.

Der Verfasser kennt die Schwierigkeit seiner Aufgabe. Der Darsteller kann dem Leser „Technik ersparen, aber nicht Gedankenarbeit. Dies Büchlein ist darum keine Lektüre für die Siesta; wenn es dem Leser zu leicht scheint, ist er betrogen" (Vorwort). Leser, die sich diesen Satz zu Herzen nehmen, werden der Darstellung jedenfalls bis zur Einführung der Materiewellen mit Verständnis und Gewinn folgen können. Die Darstellung ist gedrängt und klar. Vor allem die Bilder sind sehr instruktiv. In den Schlußkapiteln ist es vielleicht nicht besonders glücklich, daß die sehr formale Begründung der Wellenhypothese nach dem ersten Ansatz von de Broglie an die Spitze gestellt wurde. Jedoch dürfte jedenfalls der Verzicht auf eine genaue Wiedergabe der logischen Struktur der Theorie, der mit dem Verzicht auf Mathematik vorläufig wohl unvermeidlich verknüpft ist, die Vermittlung eines wirklichen Verständnisses der Wellenmechanik ausschließen. Die Darstellung wird hier ihren Zweck erfüllt haben, wenn sie den Leser auf diese Schwierigkeiten hinweist und ihn zu weiterem Studium anregt. Dabei wird sie ihm zudem als Wegweiser in prinzipiellen Fragen dienen können. Denn wenn auch die Schilderung der Grundbegriffe der statistischen Deutung, der Unbestimmtheit und Komplementarität auf Grund des im Vorhergehenden gebotenen Materials kaum voll verständlich werden kann, so zeichnet sie sich doch durch eine Sauberkeit aus, die auch in anspruchsvolleren Darstellungen selten zu finden ist. C. F. v. Weizsäcker.

F. Kohlrausch, Praktische Physik. 17. Aufl. Herausgegeben von F. Henning. Gr.-8°. X u. 958 S. 512 Abb. Leipzig 1936. B. G. Teubner. Geb. RM. 32.—.

Mit der 17. Auflage hat der Kohlrausch eine tiefgreifende Umgestaltung erfahren, viel weitergehend wie bei den vorherigen Neuauflagen. Wie der Herausgeber im Vorwort betont, ist das Ziel aber das gleiche geblieben: „Das Buch soll nicht nur den jungen Anfänger in die praktische Arbeit

einführen, sondern auch dem in der Industrie tätigen Physiker in der Ausübung seines Berufes behilflich sein und den gereiften Forscher bei der Lösung wissenschaftlicher Fragen beraten."

Bei näherer Betrachtung und im längeren praktischen Gebrauch wird man feststellen, daß dieses Ziel wieder erreicht wurde, daß der Kohlrausch nicht nur moderner, sondern in vielen Kapiteln reichhaltiger und besser geworden ist. Neben einer Reihe von Einzelheiten (Einteilung nach fortlaufenden Ziffern fällt fort; es sind mehr Tabellen vorhanden; wichtige Kapitel, z. B. Elektronenröhren, haben einen viel größeren Umfang erhalten) ist vor allem die einheitlichere Gliederung des Inhaltes begrüßenswert. Es würde zu weit führen, dies alles einzeln aufzuzählen. An einigen Abschnitten des Kapitels: Zustandsgrößen und Wärme soll beispielhaft die neue Anlage kurz besprochen werden.

Abschnitt I (Temperatur) behandelt zunächst die Temperaturskala; dann kommt ein Absatz über Erzeugung konstanter Temperaturen, in dem alle in den früheren Auflagen verstreut aufgeführten Angaben zusammengefaßt sind (z. B. waren Thermostaten in der technischen Einleitung, die Apparate zur Beobachtung des Eispunktes und des Siedepunktes des Wassers bei den Flüssigkeitsthermometern, der Siedepunktsapparat für Schwefel bei den Widerstandsthermometern behandelt). Es folgt eine Darstellung des Gasthermometers, dann erst die früher an erster Stelle stehenden Flüssigkeitsthermometer. Das Platinthermometer dient jetzt als Fundamentalinstrument, deshalb ist die Kalibrierung eines Quecksilberthermometers nicht mehr auf fünf, sondern nur noch auf einer Seite dargestellt. Es folgen Widerstandsthermometer und Thermoelemente; neu und sehr nützlich ist ein kleiner Abschnitt über die praktische Handhabung der letzteren. Die Dampfdruckthermometer sind entsprechend ihrer wachsenden Bedeutung wesentlich ausführlicher behandelt worden. Wesentlich erweitert ist auch der folgende Abschnitt über Strahlungsthermometer; wichtig ist der Abschnitt über spezielle Probleme der Messung hoher Temperaturen.

Die folgenden Abschnitte behandeln Druck, Dichte und spezifisches Gewicht, Ausdehnung durch Wärme, Gleichgewicht verschiedener Phasen (hier ist eine strenge Trennung durchgeführt zwischen reinen Stoffen und Lösungen!), Mischung von Gasen und Flüssigkeiten (Luftfeuchtigkeit), Wärmemenge, Wärmeübertragung und Wärmestrahlung. Dabei ist jeweils ein Absatz Allgemeines und Definitionen vorangestellt, und dann kommt die Beschreibung der einzelnen Meßmethoden. Damit ist eine Modernisierung im besten Sinne des Wortes erreicht worden. Man stellt sehr gern fest, daß dabei das zwar viel einfachere, aber oft wenig organische Einflicken neuer Abschnitte vermieden wurde, das man in den vorangehenden Auflagen zuweilen recht störend empfand.

Natürlich sind noch nicht alle Abschnitte mit der gleichen Meisterschaft behandelt, aber man kann wohl mit Recht hoffen, daß in den kommenden Auflagen immer mehr Beiträge in diesem guten Sinne umgearbeitet werden. Besonders besserungsbedürftig in dieser Hinsicht erscheinen weite Teile des letzten Abschnittes (Korpuskeln und Energiequanten). Viele Meßmethoden aus diesem Gebiet sind heute schon in das Praktikum übernommen, so daß eine ausführlichere Beschreibung oft vermißt werden wird, abgesehen davon, daß auch der Physiker im Laboratorium oft vergeblich Rat suchen wird. Selbstverständlich ist gerade bei diesem Kapitel die Aufgabe, zugleich vollständig und ausführlich zu sein, besonders schwierig, und gerade hier ist die Gefahr eines Veraltens während der Drucklegung gegeben.

Eine besondere Empfehlung erübrigt sich, wenn man sagt, daß diese neue Auflage wieder ein echter Kohlrausch ist. L. Bewilogua.

M. Landolt, Komplexe Zahlen und Zeiger in der Wechselstromlehre. Gr.-8°. VIII u. 185 S. Mit 160 Abb. Berlin 1936. Julius Springer. Brosch. RM 14.40, geb. RM 15.60.

Ein großer Teil der technischen Spezialliteratur ist dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Einführung in die Materie versehen ist. Diese ist jedoch für den, der das Gebiet erst kennenlernen möchte, meist nicht ohne den Erwerb von Vorkenntnissen brauchbar, während sie für den Kenner, der sein Wissen erweitern will, völlig überflüssig erscheint.

Diesem ganz üblichen Weg folgt der Verfasser erfreulicherweise nicht. Er erwartet vom Leser überhaupt keine sachlichen Kenntnisse, sondern führt ihn wirklich im ersten Fünftel des Buches in die Mathematik der Zeiger ein. Erst nach dieser gründlichen Vorbereitung geht der Verfasser zur Sache über und erörtert im ersten Abschnitt die Grundgedanken der Zweipoltheorie. Dann folgen „Komplexe Gleichungen und Zeigerbilder für sinusförmig veränderliche Größen in Wechselstromkreisen", denen sich sinngemäß Scheinwiderstände und -leitwerte sowie Leistungsgrößen — natürlich in Zeigerform — anschließen.

Eine Reihe von Übungsbeispielen beschließt das Werk, dessen Brauchbarkeit für den Lernenden zunächst durch zahlreiche Druckfehler etwas beeinträchtigt wurde. Inzwischen ist jedoch dieser Fehler durch die Herausgabe eines Berichtigungsblattes behoben worden, so daß man mit dem Buch — welches im übrigen durch ein besonderes Numerierungssystem bemerkenswert ist — gut wird arbeiten können. R. Goldammer.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommerhalbjahr 1937.

Universität Berlin. Wehnelt: Experimentalphysik II, 4; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, 1 g; Physikalisches Praktikum für Mediziner und Pharmazeuten (mit Orthmann), 3; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Czerny und Orthmann), tägl.; Wehrphysikalische Forschungsarbeiten (mit Schumann und Becker), tägl.; Besprechung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Czerny und Orthmann), 1 g; Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3. — **Debye:** Die magnetischen Eigenschaften der Materie und die Erzeugung tiefster Temperaturen, 2. — **Orthmann:** Höhere Experimentalphysik III: Atomphysik, mit Versuchen, 4. — **Kolhörster:** Höhenstrahlung, 1; Die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung, 1;

Radioaktivität und Geologie, 1; Arbeiten über Höhenstrahlung, für Fortgeschrittene, tägl. — **Schüler:** Spektroskopische Untersuchungsmethoden und ihre Anwendung, 1; Spektroskopisches Praktikum (mit Grotrian), 4; Atomphysikalische Forschungsarbeiten, tägl. — **Grotrian:** Einführung in die Atomphysik, nach Vereinbarung; Spektroskopische Forschungsarbeiten, tägl. — **Philipp:** Die experimentellen Grundlagen der Kernphysik, 1. — **Becker:** Ausgewählte Kapitel der Wehrtechnik, 1 g. — **Kiebitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der elektrischen Wellen, mit Lichtbildern, 1. — **Trendelenburg:** Elektronenröhren, 1. — **Skaupy:** Technische Anwendung gasgefüllter Entladungsröhren, 14tägig, 2. — **Müller:** Rasch veränderliche Vorgänge: Schaltvorgänge, 1. — **Czerny:** Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Schumann:** Wehrphysik II, Seminaristische Übungen, 2; Sprengstoffphysikalische Übungen, 2; Theoretisch-physikalische und ballistische Forschungsarbeiten, tägl.; Physikalisches Praktikum II, $1^1/_2$. — **v. Laue:** Physikalisches Kolloquium, 2 g; Physikalisches Seminar (mit Kohler), 2. — **Stuart:** Theorie der Wärme, 4. — **Henning:** Einführung in die Thermodynamik, 2. — **Möglich:** Thermodynamik, mit Übungen, tägl. — **Kohler:** Quantentheorie II, 4. Übungen, 1. — **Justi:** Ausgewählte Kapitel aus der Kälte- und Wärmetechnik, 1 g. — **Ritschl:** Ultrarotspektroskopie, 1 g. — **v. Auwers:** Magnetismus und Periodisches System, 1. — **Schreiber:** Einführung in die Medizinische Elektrizitätslehre, 1 g; Praktikum für Strahlenmessung: Licht, Röntgen, Radium (mit Friedrich), nach Vereinbarung; Anleitung zu selbständigem Arbeiten auf dem Gebiete der Strahlenforschung (mit Friedrich und Risse), tägl. außer Sonnabend. — **Eggert:** Grundlagen und Anwendungen der Photographie: Wissenschaftliche Farben- und Röntgenphotographie, einschließlich Tonfilm und Reproduktionstechnik $1^1/_2$ g. — **Beck:** Photographisches Praktikum, für Anfänger, $1^1/_2$ g, für Fortgeschrittene, $1^1/_2$ g. — **ten Bruggencate:** Methoden für Kosmogonie II: Struktur der Welt im Großen, 1. — **v. Ficker:** Allgemeine Meteorologie II: Dynamik, Synoptik, 3; Meteorologische Übungen für Anfänger, 2; Anleitung zu meteorologischen Arbeiten, für Fortgeschrittene, 1; Meteorologisches und geophysikalisches Kolloquium (mit Defant und Bartels), 2 g. — **Kähler:** Sonnen- und Himmelsstrahlung, 1; Übungen aus dem Gebiet der Meteorologie, atmosphärische Elektrizität und Strahlung, 2, für Fortgeschrittene, tägl. — **Knoch:** Probleme der Lokal- und Mikroklimatologie, 1. — **Robitzsch:** Die Kondensationsvorgänge in der Atmosphäre und die Niederschlagsbildung, 1; Leitung eigener Arbeiten, tägl. außer Sonnabend g. — **Bartels:** Schwankungserscheinungen in der Geophysik und Meteorologie, 2; Geophysik: Schwere Erdbeben, 2; Geophysikalische Übungen, 2 g. — **Stumpff:** Analytische und statistische Methoden der Periodenforschung, 2. — **Kölzer:** Wetterkundliche Übungen für Heerestechnik und Kolloquium, 2. — **Zistler:** Praktische Wetterkunde, mit Übungen für Anfänger, 2; Synoptische Übungen für Fortgeschrittene, 2. —

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 5, Ergänzungen, 1; Physikalische Optik, 1; Repetitorium der gen. 1; Physikalische Optik, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Gruner:** Mechanik, 4; Vektoranalysis und Potentialtheorie, 2; Quantentheorie, 2; Seminar für theoretische Physik, nach Vereinbarung. — **Koestler:** Anwendung der Differential- und Integralrechnung in den Naturwissenschaften II, 1—2; Ausgewählte Kapitel der Mechanik, 1—2; Grundprobleme der theoretischen Wechselstromtechnik: Elektrische Ausgleichsvorgänge in Schwingungskreisen, 1—2. — **König:** Die Lichtelektrizität und ihre Anwendungen, mit Demonstrationen, 1. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Cario:** Experimentalphysik II: Mechanik, Strömungs- und Schwingungslehre, 2, III: Wärme- und Mol.-Phys., 2; Physikalische Optik, mit Experimenten, 1; Physikalisches Praktikum I und II, 6; Physikalisches Kolloquium (mit Lübcke), 14tägig, 2 g; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung. — **Bergwitz:** Atmosphärische Elektrizität, mit Versuchen, 1; Radioaktivität mit Anwendungen, 1; Anwendung der Röntgenstrahlen, 1; Radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Hübner:** Einführung in die Theorie der Elektrizität, 4. — **Lübcke:** Angewandte Akustik II: Schallempfang, 14tägig, 2; Akustische Meßmethoden II, Übungen, 14tägig, 2; Raumakustik und Hörsamkeit großer Räume, 14tägig, 2; Physikalisch-technische Arbeiten im Laboratorium, nach Vereinbarung. —

Universität Breslau. **Schaefer:** Höhere Optik, experimentell, 4; Physikalisches Kolloquium (mit Fues, Steubing und Waetzmann), 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Bergmann und Matossi), 3 oder 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte, 3, für Fortgeschrittene (mit Steubing, Bergmann und Matossi), tägl.; Die Methode der Physik (Experiment und Theorie), 1. — **Steubing:** Einführung in die Photographie, 1 g; Apparate und Methoden der Spektroskopie, 1; Photographische Übungen für Anfänger, 3; Praktischmeteorologische Übungen, 3; Seminaristischdidaktische Übungen für Lehramtskandidaten (mit Groß), 2; Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht, 2. — **Bergmann:** Einführung in die drahtlose Telegraphie und Telephonie, mit Versuchen, 2; Hochfrequenzmeßtechnik, 1. — **Matossi:** Physikalische Methoden zur Bestimmung von Molekülstrukturen, 3. — **Groß:** Schulphysik I: Ausgewählte Kapitel aus Mechanik, Akustik, Wärme, 1; Großtaten deutscher Technik, mit Experimenten und Besichtigungen, 3. — **Fues:** Grundlagen der theoretischen Physik, 1 g; Theoretische Physik IV: Optik, 4; Übungen, 3; Das physikalische Weltbild der Gegenwart, 1. — **Jüttner:** Die Grundlagen der Quantenmechanik, 2. — **Ludloff:** Theorien des Magnetismus und der elektrischen Leitung, 2. — **N. N.:** Theoretische Physik I: Mechanik der Punktsysteme und starren Körper, 3, Übungen, 2. —

Technische Hochschule Brünn. **Lohr:** Allgemeine und technische Physik: Geometrische Optik, Wärmelehre, Akustik, $3^1/_2$; Physikalisches Praktikum, 3; Geometrische Optik, 3; Ausgewählte Kapitel der neueren theoretischen Physik, $1^1/_2$. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, 4; Ausgewählte Kapitel der Metallphysik, 1 g; Physikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Rössiger:** Meßmethoden der Geophysik, 1; Geophysikalische Geländeübungen, 3. —

Technische Hochschule Darmstadt. Rau: Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Elektrostatik, Elektromagnetismus, Strahlungserscheinungen, Atomphysik, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 2 Tage; Ausgewählte Kapitel aus der Physik, 1; Physikalisches Seminar, 1; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Scherzer und Vieweg), 1 *g*. — **Vieweg:** Technische Physik, einschließlich physikalische Meßkunde: Ausgewählte Kapitel aus Mechanik und Elektrizitätslehre, 3; Physikalische Laboratoriumstechnik, 1; Übungen in technischer Physik, 6; Arbeiten in technischer Physik für Fortgeschrittene, 12; Selbständige Arbeiten in technischer Physik, nach Vereinbarung; Seminar über Fragen der technischen Physik, 1. — **Scherzer:** Elektrodynamik, 3, Übungen, 2; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten; Kolloquium über Kernphysik (mit Finkelnburg), für Fortgeschrittene, 2 *g*. — **Stintzing:** Röntgentechnik II, 2, Übungen, 1; Röntgenpraktikum I, 3, II, 6; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, tägl.; Röntgenseminar, 2 *g*. — **Finkelnburg:** Physik der Atomkerne, 2; Das physikalische Weltbild, 1. — **Reutlinger:** Geophysik II: Luftelektrizität, Erdmagnetismus, Polarlicht, 1, Übungen, 1; Übungen in mechanischer Schwingungsmeßtechnik 3; Selbständige Arbeiten in Schwingungstechnik und Apparatebau, nach Verabredung; Apparatebau und Bauelemente der feinmechanischen Konstruktion, 1, Übungen, 1; Kolloquium in Apparatebau, 1 *g*. — **Georgii:** Spezielle Flugmeteorologie, 2; Aerologie, 2; Theoretische Meteorologie I, 1; Flugmeteorologisches Praktikum, Meßflüge, wetterkundliche Übungen, 2; Flugmeteorologisches Kolloquium, 2. —

Universität Frankfurt a. M. Meißner: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Kapitel der Atomphysik II, 1 *g*; Höhere Experimentalphysik: Wärmelehre, Elektrizität, 2; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, 4 und 2, für Fortgeschrittene, halbtägig außer Sonnabend; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Madelung:** Mechanik der Kontinua, 4; Übungen, nach Vereinbarung *g*; Theoretische Thermodynamik, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Seddig:** Physik der Nachrichtenmittel II, 2; Praktikum für angewandte Physik, 3; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 und 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, 5 halbe Tage; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Kolloquium über angewandte Physik, 14tägig, 2 *g*; Photographisches Praktikum, 4 und 8. — **Rajewsky:** Biologische Strahlenwirkungen: Licht, Röntgen, Radium, $1^1/_2$; Ultrakurzwellen, 1; Kolloquium über medizinische Physik und Biophysik, 2; Selbständige Arbeiten, für Naturwissenschaftler und Mediziner, halb- und ganztägig; Radiologisches Praktikum, 3; Biologisches Kolloquium (mit Bethe, Felix und Külz), 2 *g*; Biophysikalisches Seminar: Strahlengenetik, 14tägig, 2 *g*. — **Wilhelmy:** Physik des Atomkerns, 1. — **Linke:** Luftelektrizität, 2; Bioklimatologie, 1 *g*; Leitung selbständiger Arbeiten, halbtägig: Meteorologische Übungen für Anfänger, 2; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium (mit Mügge), 2 *g*. — **Mügge:** Theoretische Meteorologie II: Dynamik der Atmosphäre, 3; Angewandte Methoden der Geophysik, 1; Wetterbesprechungen, 2. —

Universität Freiburg i. Br. Steinke: Experimentalphysik II: Elektrizität und Magnetismus, 4, Ergänzungen, 1, Praktikum, 2; Theoretische Physik II: Wärmelehre, 4; Physikalische Übungen für Naturwissenschaftler, 6; Physikalisches Kolloquium, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig. — **Klumb:** Experimentalphysik IIIb: Atomphysik, 3; Physik und Technik des Hochvakuums, 1; Physikalisches Proseminar, 1. — **Kast:** Technische Physik II: Mechanik und Wärme, 3; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, 6; Handfertigkeitsübungen, für Anfänger, 4. — **Hammer:** Elektrizitätsleitung in Gasen, 1 *g*. — **Wundt:** Meteorologie, mit Übungen, 2. —

Universität Gießen. Gerthsen: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Seminar über moderne experimentalphysikalische Arbeiten, 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6 und 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Bechert und Cermak), 14tägig, 2 *g*. — **Cermak:** Experimentalphysik: Elektrizitätsleitung in Gasen, für Fortgeschrittene, 2; Handfertigkeitspraktikum, 3; Physikalisches Seminar, 2. — **Bechert:** Elektrodynamik, 3, Übungen, 1; Mechanik der Kontinua, 2; Seminar über moderne Fragen der theoretischen Physik, 14tägig, $1^1/_2$ *g*. — **Uller:** Vektoranalysis für Physiker, 2; Einführung in die Theorie und Technik des elektrischen Stromes I: Gleichstrom, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Lihotzky:** Optische Grundlagen der Photographie, 1 *g*. — **N. N.:** Physikalische Grundlagen der Meteorologie, nach Vereinbarung. —

Universität Greifswald. Krüger: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium) (mit Reinkober), $1^1/_2$ *g*. — **Seeliger:** Kursvorlesung IV: Thermodynamik, 3, Übungen, 1; Seminar für Fortgeschrittene: Theorie des festen Körpers, 14tägig, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. — **Reinkober:** Höhere Optik, 1; Physikalische Maßeinheiten und Meßmethoden, 1; Physik im Heeresdienst, 1 *g*; Seminaristische Übungen zur Physik, 2; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. —

Technische Hochschule Hannover. Bartels: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend. — **Hase:** Strahlungsmessung, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung; Maschinenmeßkunde: Wärme, Heizwert, Gasanalyse, Schwingung, Beschleunigung, technische Akustik, 2. — **Schlomka:** Theoretische Mechanik, 3, Übungen, 2; Grundzüge der Geophysik, 2. — **Seilkopf:** Meteorologische Übungen, 2. — **Kruse:** Hochfrequenzphysik und Hochfrequenztechnik II, 2; Hochfrequenzpraktikum, 4 und 3. —

Universität Heidelberg. Becker: Experimentalphysik II: Optik, Elektrizität, 4; Ausgewählen Probleme der Experimentalphysik, für Anfänger

und Fortgeschrittene, 1; Physikalisches Praktikum (mit Schmidt), 6 und 3; Physikalisches Großpraktikum, tägl. außer Sonnabend; Selbständige physikalische Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar (mit Schmidt und Wesch), $1^1/_2$ g. — **N. N.:** Wärmetheorie, 4; Physikalische Statistik, 1; Theoretisch-physikalische Übungen, $1^1/_2$. — **Schmidt:** Radiologie: Korpuskularstrahlung, 2; Elektro-Magnetooptik, 1; Selbständige physikalisch-technische Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Übungen in der Fernsprech- und Funktechnik (mit Wesch), 3 g. — **Wesch:** Funktechnik I: Allgemeine physikalische Grundlagen, 1; Theorie der Schwingungen: Elektrische Schwingungen, 1. — **Bothe:** Kolloquium über naturwissenschaftlich-medizinische Arbeiten (mit Krehl und Kuhn), 14tägig, 1 g. — **Peppler:** Allgemeine Klimakunde: Die Klimate der Erde, 2. —

Universität Innsbruck. Lerch: Experimentalphysik II, 5; Photoelektrizität, 1 g; Physikalisches Praktikum (mit Tagger), 6; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschrittene, 10. — **Hess:** Elektrizitätsleitung in Gasen und Atomphysik, 5; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, 10. — **March:** Mechanik II, 5; Seminarübungen, 2. — **Sonvico:** Wechselstromtechnik, 2 g. — **Tagger:** Physikalische Meßapparate und Meßmethoden, 1. — **Steinmaurer:** Grundlagen und Anwendungen der Photographie, 1. — **Priebsch:** Die Verstärkerröhre und ihre Anwendung in der physikalischen Versuchstechnik, 1. — **Oberguggenberger:** Astrophysik II: Physik der Sonne und der Weltkörper des Sonnensystems, 4; Astrophotographie, 1, Praktische Übungen an der Sternwarte, 5. — **Wagner:** Allgemeine Meteorologie II: Meteorologische Störungen: Wettervorhersage, 3; Ausgewählte Kapitel der theoretischen Meteorologie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10. — **Ekhart:** Meteorologie und Aerologie der Gewitter, 1. —

Universität Kiel. Rausch v. Traubenberg: Experimentalphysik: Elektrizität, Optik, 4, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 4; Physikalisches Kolloquium (mit Unsöld), $1^1/_2$ g. — **Unsöld:** Optik, 4, Übungen, 1; Physikalisches Seminar, $1^1/_2$ g; Besprechung neuerer Arbeiten, nach Vereinbarung g; Ausgewählte Fragen der neueren Physik, 1 g. — **Baumann:** Dynamische Meteorologie, 1; Spezielle Flugmeteorologie, 1; Meteorologisches Kolloquium, 1. — **Büttner:** Strahlungsgesetze in der Meteorologie (mit Pfleiderer), mit Übungen, 2. —

Universität Köln. Kirchner: Experimentalphysik II, 4, Ergänzungen, 1; Physikalisches Praktikum (mit Hiedemann), 7, für Mediziner, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Hiedemann), tägl.; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Kolloquium über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Physik (mit Försterling, Malsch und Cremer), 2 g; Physikalisches Seminar, 2 g. — **Försterling:** Elektrodynamik, 4; Wissenschaftliche Arbeiten im Institut für Theoretische Physik (mit Malsch), tägl. — **Cremer:** Übungen zur Elektrodynamik, 1; Einführung in die Flugtechnik, 2. — **N. N.:** Einführung in die mathematische Physik II: Elektrodynamik, Optik, Theorie der Strahlung und der Quanten unter Berücksichtigung der modernen statistischen Methoden, 3. — **Malsch:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene II, 2; Praktikum für Fortgeschrittene, 4. — **Hiedemann:** Physikalische und technische Akustik, 2. —

Universität Marburg. Grüneisen: Experimentalphysik II, 4, Theoretische Ergänzungen, 1 g; Physikalisches Kolloquium, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Kneser und Vogt), 6, für Fortgeschrittene, 8, für Geübte: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze, Kneser und Vogt), tägl. — **Schulze:** Theorie der Wärme 4; Strahlungs- und Quantentheorie, einschließlich Wellen- und Quantenmechanik, 3; Theoretisch-physikalische Übungen, 1 g. — **Kneser:** Physikalische und technische Akustik, 2. — **Vogt:** Technische Physik: Mechanik und Wärme, 2. — **Berek:** Ausgewählte Kapitel der praktischen Optik, 2. —

Universität Münster. Senftleben: Experimentalphysik, 6; Einführung in das physikalische Praktikum II, 1; Experimentelle Grundlagen der Flugtechnik, 2; Physikalisches Praktikum (mit Durau), 3, 6 oder tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kratzer), 2 g. — **Kratzer:** Optik, 5, Übungen, 2; Ausgewählte Kapitel der Hydrodynamik, 4; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2; Physikalisch-logistische Arbeitsgemeinschaft (mit Scholz), nach Vereinbarung. — **Siemens:** Ausgewählte Kapitel aus der Elektrizitätslehre, 2. — **Durau:** Röntgenstrahlen, 1. —

Universität Prag. Fürth: Experimentalphysik II, 5, Ergänzungen, 2; Ausgewählte Kapitel aus der modernen Physik, 2; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner, 3; Physikalisches Kolloquium (mit Frank, Blüh, Glaser und Sitte), 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Frank:** Allgemeine Relativitätstheorie, 3; Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung in der Physik, 2; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Blüh:** Elektrische Meßinstrumente, 2; Physikalische Lektüre, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Glaser:** Einführung in die theoretische Physik: Atomistik und Quantentheorie, 5, Übungen, 2. — **Sitte:** Die experimentellen Methoden der Kernphysik, 2; Seminar über neuere Arbeiten aus der Atomphysik, 2. — **Pollak:** Erdmagnetismus, Erdstrom und Polarlicht, 2; Theorie des Erdmagnetismus und erdmagnetischer Beobachtungen, 3; Geophysikalisches Praktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Praktische Übungen mit Instrumenten für geographische Forschungsreisen, 6. —

Universität Rostock. Kunze: Experimentalphysik I, 3, Ergänzungen, 1; Physikalische Übungen für Mediziner und Pharmazeuten, 2; Forschungsergebnisse der modernen Physik, 14tägig, $1^1/_2$ g; Seminar (Kolloquium) (mit Jordan), 14tägig, $1^1/_2$ g; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Jordan:** Thermodynamik, mit Übungen, 4; Ausgewählte Kapitel der Atomphysik, 2. — **Falckenberg:** Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl.; Nautik, praktische Übungen auf der Ostsee. —

Universität Wien. Meyer: Die radioaktiven Substanzen (natürliche und künstliche), 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitute, tägl.; Radioaktives Praktikum (mit Przibram), 3; Besprechung neuerer Arbeiten,

1 g. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik II, 5, Demonstrationsergänzungen, 1; Seminar, 1; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Schweidler:** Experimentalphysik II, 5, Demonstrationsergänzungen, 1; Die elektrischen Vorgänge in Gewitterwolken, 1; Mittelschulexperimentier-Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Thirring:** Mechanik II, 5; Seminar für theoretische Physik, 1; Proseminar für theoretische Physik, 1; Die physikalischen und technischen Grundlagen des Luftkrieges (mit Kindinger), 2 g. — **Haschek:** Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 6, für Vorgeschrittene, 10; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kottler:** Elemente der theoretischen Physik II, 5; Übungen aus theoretischer Physik, 1. — **Przibram:** Physik IV: Optik, 5. — **Kirsch:** Atombau II, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.: Einführung in wissenschaftliche Arbeiten (mit Stetter), tägl. — **Stetter:** Hochvakuumtechnik, 1; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Ettenreich:** Physik der Radio-Kurzwellen, 1. — **Mache:** Die Strömung der Elektrizität in Gasen, 2. — **Sirk:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 3, Übungen, 2. — **Flamm:** Partielle Differentialgleichungen der Physik II, 3, Rechenübungen, 1. — **Hauer:** Repetitorium der Physik, 2; Anleitung zu Arbeiten aus medizinischer Physik und Laboratoriumstechnik, 3. — **Sexl:** Besselsche Funktionen, 1. — **Bauer:** Wellenmechanische Störungstheorie mit besonderer Berücksichtigung des Stark-Effektes, 2; Quantenstatistik II: Elektronentheorie der Metalle, 1. — **Ortner:** Meßmethoden der Radioaktivität, 1. — **Seidl:** Röntgen- und Elektronenstrahlen, 2. — **Conrad:** Besprechungen neuerer meteorologischer Literatur (mit Schedler und Lauscher), 2 g; Grundlagen und Methoden der Klimatologie, 2. — **Schedler:** Besprechungs- und Darstellungsmethoden klimatischer Werte, 1; Meteorologische Fragen des Luftangriffes und des Luftschutzes, 2 g. — **Lauscher:** Physik der Wolken, 1. —

Universität Würzburg. Harms: Experimentalphysik II: Optik und Wärme, 4, Elektrizitätslehre, für Fortgeschrittene, 2; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler und Mathematiker (mit Döpel), 3 oder 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 3, für Fortgeschrittene, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Döpel). tägl. — **Ott:** Vektorrechnung und Einführung in die theoretische Physik, 3, Übungen, 1; Elektrodynamik bewegter Medien, 2; Die festen Körper und ihre Untersuchung mit Röntgenstrahlen (mit Valeton und Wagner), 14tägig, 2 g. — **Döpel:** Neuere Probleme der Physik, 1. —

Universität Zürich. Meyer: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5, Ergänzungen, 1, Seminar (mit Bär und Zuber), 2 g; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, $3^1/_2$, für Vorgerückte, halbtägig, Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel und Bär), 2 g. — **Wentzel:** Elektrodynamik, 4, Übungen, 1; Molekularstatistik, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar (mit Stueckelberg), 2 g. — **Ratnowsky:** Vektoranalysis, 2. — **Bär:** Optik aller Wellenlängen, 1. — **Zuber:** Höhenstrahlung, 1; Repetitorium der Experimentalphysik, 1. —

Technische Hochschule Zürich. Scherrer: Physik II, 4, Repetitorium, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, 6 und 8, für Fortgeschrittene 8, 12 und 24; Selbständige Arbeiten in Physik, 8, 12, 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli), 2. — **Pauli:** Thermodynamik und kinetische Gastheorie, 3, Übungen, 1; Relativitäts- und Gravitationstheorie für Fortgeschrittene, 2; Selbständige Arbeiten in theoretischer Physik, 8, 12 und 24. — **Tank:** Experimentalphysik, 3, Übungen, 1; Hochfrequenztechnik I, 2, Praktikum, 4, 8 und 12; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Hochfrequenztechnik, 8, 12 und 24; Diplomarbeiten in Hochfrequenztechnik. — **Fischer:** Fernsehen, 2; Leitung selbständiger Arbeiten im Institut für technische Physik, tägl. — **Amberg:** Allgemeine Didaktik des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts an der Mittelschule, 2. — **Brandenberger:** Kristallstrukturtheorie und Kristallstrukturbestimmung, mit Übungen, 2. — **Herzog:** Molekulare Wärmetheorie für Ingenieure, 2. — **Kienast:** Besselsche und andere Funktionen der mathematischen Physik, 2. — **Oßwald:** Leitung selbständiger Arbeiten im Laboratorium für Akustik, tägl. — **Ott:** Gasanalyse, 1. — **Rüst:** Photographie II, 1; Photographisches Praktikum, 2; Photographisches Vollpraktikum, tägl. — **Sänger:** Bandenspektren, 2; Molekulartheorie der Dielektrika, 1 g. — **Trümpler:** Übungen in chemischer Thermodynamik, 1 g. —

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Universität Budapest der a. o. öffentliche Professor der theoretischen Physik an der Universität Szeged Dr. Zoltan Bay für Atomphysik.

Ernannt: Der ord. Professor für Metallguß und Technologie des gesamten Gießereiwesens an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Ing. Heinrich Nipper zum Referenten für technische Wissenschaften an deutschen technischen Hochschulen beim Reichserziehungsministerium in Berlin, der Professor Dr. Heinz Schmeil in Potsdam zum ord. Professor der Geodäsie an der Technischen Hochschule Berlin, der Luftkreismeteorologe und Professor am Preußischen Meteorologischen Institut Dr. Willi König zum ord. Honorarprofessor für Meteorologie an der Technischen Hochschule Darmstadt.

In den Ruhestand: Der Leiter des chemischen Laboratoriums des Robert-Koch-Instituts in Berlin Geh. Regierungsrat Professor Dr. Georg Lockemann.

Gestorben: Der ehemalige Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschafts-Professor Dr. A. Pictet in Genf, der frühere Professor der Chemie an der Stanford University in California und Präsident der American Chemical Society Dr. Edward Curtis Franklin.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. I. Vj. 1937: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.